



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.

Haftkräfte zwischen technisch rauen Oberflächen

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und
Energietechnik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

vorgelegt von **Dipl.-Ing. Jörg Fritzsche**

geboren am 7. September 1987 in Zwickau

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Urs A. Peuker
Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber

Tag der Verleihung: Freiberg, den 07.10.2016

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik der TU Bergakademie Freiberg zwischen Dezember 2011 und April 2016.

Ich danke an dieser Stelle Prof. Urs A. Peuker für die Betreuung während der Bearbeitung des Projektes sowie für die Möglichkeit diese Dissertation am Institut zu verfassen. Weiterhin danke ich ihm für die gegebenen Freiräume, die das Verbinden von Interessen und Arbeit ermöglicht haben. Ich bedanke mich auch bei Prof. Alfred Weber aus Clausthal für die Bereitschaft, sich als Gutachter zur Verfügung zu stellen.

Auch bedanke ich mich bei allen weiteren Institutsmitarbeitern, mit denen ich zusammenarbeiten durfte. Das stets offene Ohr Aller und der grundlegende Wille Probleme zu Lösen, machte das Arbeiten und Forschen am Institut zu einem schönen Lebensabschnitt. Ein besonderer Dank gilt dabei meinen beiden Bürokollegen, die das Arbeiten und Leben im Büro zu einem steten Erlebnis machten. Auch sei an dieser Stelle Dr. Bernd Kubier, stellvertretend für die Lektoren dieser Arbeit, gedankt. Weiterhin bedanke ich mich bei allen Studenten, die als HiWi oder während ihrer Bachelor- sowie Masterarbeit zum Gelingen des Projektes beigetragen haben.

Natürlich danke ich an dieser Stelle auch meinen Eltern, die mir beim Gang meines Bildungsweges immer Rückendeckung gaben und somit das Schreiben dieser Arbeit erst ermöglichten.

Der letzte, aber deshalb nicht unwichtige Dank, gilt meiner langjährige Partnerin Claudia sowie meiner kleinen Tochter Tjara. Beide haben dafür gesorgt, den Kopf wieder frei zu kriegen und somit wieder Platz für neue Ideen geschafft.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	7
2	Stand von Wissenschaft und Technik	9
2.1	Funktionsweise und Anwendungen der Rasterkraftmikroskopie	10
2.1.1	Messen interpartikulärer Haftkräfte	11
2.1.2	Topographie- und Phasenkontrastaufnahmen	15
2.2	Benetzungsverhalten, Grenz- und Oberflächenenergien	17
2.2.1	Zustandsgleichungen zwischen Ober- und Grenzflächenenergien	19
2.2.2	Bestimmung der Ober- und Grenzflächenenergien durch Kontaktwinkelmessung	24
2.2.2.1	Herleitung der YOUNG-Gleichung	24
2.2.2.2	Auswertemethoden der Kontaktwinkelmessung	27
2.2.3	Einfluss der Rauheit auf das Benetzungsverhalten	30
2.3	Interpartikuläre Wechselwirkungen	32
2.3.1	VAN DER WAALS-Wechselwirkungen	33
2.3.1.1	Herleitung der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen	33
2.3.1.2	Kombinationsregeln für die Hamaker-Konstante	38
2.3.1.3	Zusammenhang zwischen VAN DER WAALS-Wechselwirkungen und Oberflä- chenenergie	40
2.3.1.4	Einfluss der Oberflächenrauheit	41
2.3.1.5	Einfluss von Adsorptionsschichten	43
2.3.2	Polare Wechselwirkungen	45
2.3.2.1	Mögliche Herkunft polarer Wechselwirkungen	45
2.3.2.2	Berechnung polarer Wechselwirkungen	46
2.3.2.3	Einfluss von Oberflächenrauheit und Adsorptionsschichten	48
2.3.3	Kapillare Haftkräfte	49
2.3.3.1	Berechnung kapillarer Haftkräfte	49
2.3.3.2	Übertragbarkeit der Modelle auf gasgefüllte Menisken	53
2.4	Nanobubbles	53
2.4.1	Entstehung von Nanobubbles	55
2.4.2	Stabilität von Nanobubbles	56

3	Material und Methoden	59
3.1	Beschreibung der Messmethoden	59
3.1.1	Durchführung der Kontaktwinkelbestimmung	59
3.1.2	Durchführung der Rasterkraftmikroskopiemessungen	61
3.1.2.1	Ermittlung von Kraft-Abstands-Kurven	61
3.1.2.2	Ermittlung von Topographie und Phasenkontrastaufnahmen	62
3.2	Charakterisierung der genutzten Materialien	63
3.2.1	Flüssigkeiten	63
3.2.2	Feststoffe	65
4	Auswertung und Diskussion der Ergebnisse	67
4.1	Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergiebestimmung	67
4.1.1	Ergebnisse und Bewertung der Kontaktwinkelmessung	67
4.1.2	Bestimmung der Oberflächenenergie der Feststoffe	72
4.1.3	Selektive Adsorption an der Grenzfläche	76
4.2	Interpartikuläre Wechselwirkungen	80
4.2.1	Auswertung der Kraft-Abstands-Kurven	80
4.2.2	Haftmechanismen und Haftkraftverteilungen	82
4.2.2.1	Anteile und Wirkungen der verschiedenen Haftmechanismen	82
4.2.2.2	Beschreibung der Haftkraft- und Haftenergieverteilungen	85
4.2.3	Zusammenhang zwischen Benetzungseigenschaften und Partikelwechselwirkungen	91
4.2.3.1	Partikelwechselwirkungen ohne Kapillareffekte	91
4.2.3.2	Partikelwechselwirkungen mit Kapillareffekt	97
4.3	Topographie- und Phasenkontrastaufnahmen	100
4.3.1	Oberflächenrauheit der Substrate und Partikel	100
4.3.2	Phasenkontrastaufnahmen zum Nachweis von Nanobubbles	103
5	Modellierung	107
5.1	Modellierung von Haftkraftverteilungen	107
5.1.1	Modellentwicklung	107
5.1.2	Parameterstudie des Rauheitsmodells	112
5.1.3	Ermittlung der benötigten Modellparameter	116
5.1.4	Vergleich der modellierten und gemessenen Verteilungen	120
5.2	Modellierung von Kapillarkräften	123
5.2.1	Modellentwicklung	123

5.2.2	Parameterstudie zum Kapillarkraftmodell	128
5.2.3	Vergleich gemessener und modellierter Kräfte	141
6	Zusammenfassung und Ausblick	143
	Abkürzungsverzeichnis	147
	Symbolverzeichnis	149
	Literaturverzeichnis	153
	Abbildungsverzeichnis	173
	Tabellenverzeichnis	177
A	Theoretische Betrachtungen	179
A.1	Cantileverschwingung	179
A.2	Herleitung der YOUNG-Gleichung	182
A.3	Herleitung der VAN DER WAALS-Kraft	184
A.4	Statistik	186
B	Materialien	193
B.1	Stoffdaten der genutzten Flüssigkeiten	193
B.2	Stoffdaten der benutzten Feststoffe	196
C	Tabellen und Diagramme zur Auswertung	199
C.1	Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergiebestimmung	199
C.2	Interpartikuläre Wechselwirkungen	202
C.3	Topographie- und Phasenkontrastaufnahmen	214
D	Zur Modellierung	217
D.1	Haftkraftverteilungen	217
D.1.1	Herleitung der Wechselwirkungen für raue Oberflächen	217
D.1.1.1	VAN DER WAALS-Wechselwirkungen	217
D.1.1.2	Polare Wechselwirkungen	219
D.1.2	Parameterstudie zu den Haftkraft- und Wechselwirkungsenergiemodellen . .	221
D.2	Veränderliche Kontaktwinkel	223

1 Einleitung und Motivation

Haftkräfte zwischen Feststoffpartikeln spielen in vielen Bereichen der Verfahrenstechnik und darüber hinaus eine große Rolle. Der Sonderforschungsbereich 920, in dessen Rahmen die Arbeit entstanden ist, beschäftigt sich beispielsweise mit der Filtration von Metallschmelzen zur Verbesserung der Qualität der gegossenen Produkte. Dabei sollen oxidische Verunreinigungen, hauptsächlich Aluminiumoxidpartikel (Al_2O_3), aus der Schmelze entfernt werden. Als Filter kommen dabei meist Schaumkeramiken zum Einsatz, welche ebenfalls hauptsächlich aus Aluminiumoxid bestehen [4]. Bei dem dafür eingesetzten Prozess der Tiefenfiltration ist neben dem Transport der Partikel zur Filteroberfläche die Haftung der Partikel an dieser unerlässlich und somit ein Haupteinflussparameter. Ein möglicher Ansatz, die Filtrationsleistung zu verbessern, ist somit die Erhöhung der Partikelhaftung an der Filteroberfläche. Um die Haftkräfte zum Positiven beeinflussen zu können, ist in erster Linie ein grundlegendes Verständnis über diese erforderlich.

Um dieses Verständnis über Haftkräfte und Haftmechanismen entwickeln zu können, ist die experimentelle Untersuchung der interpartikulären Wechselwirkungen unerlässlich. Da die Untersuchungen im Realsystem der Aluminium- und Stahlschmelzen nicht ohne weiteres möglich sind, werden die benötigten Untersuchungen mit Hilfe von Modellsystemen bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei liegt ein Hauptaugenmerk beim Einfluss der Benetzungseigenschaften auf die sich ausbildenden interpartikulären Wechselwirkungen. Um diesen Einfluss möglichst gut quantifizieren zu können, werden dazu ebenfalls die Benetzungseigenschaften bestimmt. Dies erfolgt im Rahmen der Arbeit mit Hilfe der Kontaktwinkelmessung und der anschließenden Bestimmung der Ober- und Grenzflächenenergien.

Neben dem Einfluss der Benetzung spielt die Rauheit der Filteroberflächen eine entscheidende Rolle. Um diesen Effekt möglichst gut zu untersuchen, wurden sowohl die Kontaktwinkelmessungen als auch die Bestimmung der Partikelwechselwirkungen an Substraten durchgeführt, die von den Oberflächeneigenschaften her den Schaumfiltern gleichen. Dies wurde erreicht, indem die Substrate die gleiche stoffliche Zusammensetzung aufweisen, als auch die gleichen Herstellungsschritte durchlaufen haben. Wie sich im Verlauf der Arbeit gezeigt hat, führt die Kombination aus Benetzungseffekten und hohen Oberflächenrauheiten nicht nur zu einer breiten Verteilung von Haftkräften, sondern auch zu einer

Aufteilung in zwei Haftmechanismen. Dabei spielen vor allem kleine Blasen, sogenannte Nanobubbles, eine entscheidende Rolle.

Zusätzlich zu den experimentell ermittelten Daten wurden zwei Modelle entwickelt, mit deren Hilfe die gewonnenen Messwerte interpretiert und beschrieben werden können. Zum einen wird ein Ansatz vorgestellt, der auf Grundlage der ermittelten Rauheitskennwerte eine Beschreibung der Haftkraftverteilungen erlaubt. Das vorgestellte Modell ist dabei sowohl für VAN DER WAALS-Kräfte, als auch für weitere Wechselwirkungen gültig. Zum anderen wird ein Modell zur Beschreibung der Wechselwirkungen auf Grund gasgefüllter Kapillaren, welche durch Nanobubbles hervorgerufen werden, vorgestellt. Dieses, auf den freien Ober- und Grenzflächenenergien basierende Modell, berücksichtigt die Kompressibilität der Gasbrücke und leistet somit einen Beitrag zum Verständnis gasgefüllter Kapillaren.

2 Stand von Wissenschaft und Technik

Auf dem Gebiet der Partikelwechselwirkungen haben sich Wissenschaft und Technik in den letzten drei Jahrzehnten deutlich weiterentwickelt. Dies ist vor allem auf die Entwicklung der Rasterkraftmikroskopie zurückzuführen. Damit können nicht nur detaillierte topographische Aufnahmen von Oberflächen erstellt, sondern auch erstmalig Wechselwirkungen zwischen Partikeln direkt gemessen werden.

Mit Hilfe dieser Technik konnten die vorhandenen Theorien zur Wechselwirkung zwischen Partikeln an konkreten Systemen überprüft und erweitert werden. Dadurch hat sich gezeigt, dass neben den bekannten Wechselwirkungen wie VAN DER WAALS-Kräfte und elektrostatische Wechselwirkungen noch weitere Kräfte existieren. Ein Beispiel dafür ist die Existenz polarer Wechselwirkungen, welche sich auf Grund der Strukturierung der Flüssigkeitsmolekülen nahe der Grenzfläche ausbilden. Zusätzlich hat sich gezeigt, dass vor allem auf schlecht benetzenden Oberflächen kleine Gasblasen existieren können. Diese kleinen Gasblasen, auf Grund ihrer Ausmaße auch Nanobubbles genannt, können bei Kontakt mit einem Partikel kleine gasgefüllte Kapillaren bilden, welche die Haftkraft zwischen den Partikeln signifikant erhöhen [45, 57, 58, 74].

Um die gemessenen Haftkräfte mit theoretischen Annahmen korrelieren zu können, werden neben den Haftkräften die Ober- und Grenzflächenenergien zwischen den beteiligten Phasen benötigt. Dies ist erforderlich, da sich die Interaktionsparameter sowohl im Falle der VAN DER WAALS-Kräfte als auch bei polaren Wechselwirkungen direkt aus den Ober- und Grenzflächenenergien ableiten lassen. Die Bestimmung der Ober- und Grenzflächenenergien kann unter Annahme bestimmter Voraussetzungen mit Hilfe der Kontaktwinkelmessung durchgeführt werden. Dabei stehen aus der Literatur verschiedene theoretische Grundansätze zur Verfügung, welche bei gleichem Kontaktwinkel verschiedene Ober- und Grenzflächenenergien liefern und somit kritisch zu hinterfragen sind.

2.1 Funktionsweise und Anwendungen der Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (AFM, engl.: atomic force microscope) gehört wie das Rastertunnelmikroskop und das Rasterelektronenmikroskop zur Gruppe der Rastermikroskope. Bei diesen Mikroskopen werden die Proben punktweise abgerastert, gescannt und später zu einem Komplettbild zusammengefügt.

Die Entwicklung der Rasterkraftmikroskopie begründet sich darin, dass mit dem bis dahin verfügbaren Rastertunnelmikroskopen nur leitfähige Materialien untersucht werden konnten. Die von BINNIG, QUATE und GERBER 1986 veröffentlichte Publikation beschreibt zum ersten Mal die Kombination eines Rastertunnelmikroskops mit einer dünnen Goldfolie als Blattfeder, welche mit einer Diamantspitze beklebt ist. Das Rastertunnelmikroskop wurde dabei genutzt, um die Auslenkung der leitfähigen Blattfeder infolge atomarer Wechselwirkungen zu messen. Damit konnten erstmals atomare Kräfte in nicht leitfähigen Materialien untersucht werden [16].

Abbildung 2.1.1 zeigt den grundlegenden Aufbau der aktuell meist verwendeten Rasterkraftmikroskope. Bei diesen basiert die Detektion der Auslenkung des Cantilevers auf dem Prinzip des Lichtzeigers. Wie zu erkennen, wird dabei ein Laserstrahl auf die Rückseite des Cantilevers gerichtet und so eingestellt, dass die Reflexion des Laserstrahls in der Mitte des 4-Quadranten Photosensors ist und somit alle vier Quadranten die gleiche Spannung als Messsignal liefern. Wirkt eine Kraft auf die Messspitze des Cantilevers, verbiegt sich dieser in Richtung der wirkenden Kraft. Durch die Biegung ändert sich der Reflexionswinkel des Laserstrahls und der Auftreffpunkt des Laserstrahls am Photosensor ändert sich. Die dadurch hervorgerufene Spannungsänderung dient als Messsignal für die wirkende Kraft.

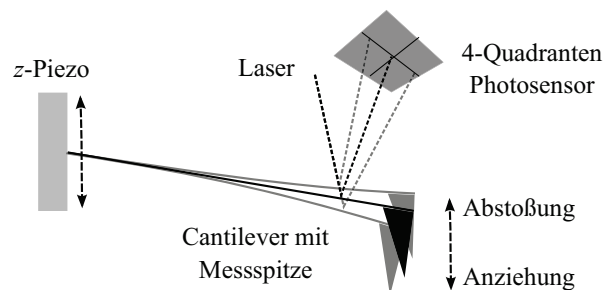


Abbildung 2.1.1: Grundlegende Funktionsweise der Rasterkraftmikroskopie, bei der die Auslenkung des Cantilevers durch die Detektion des Laserstrahls auf dem Photosensor gemessen wird.

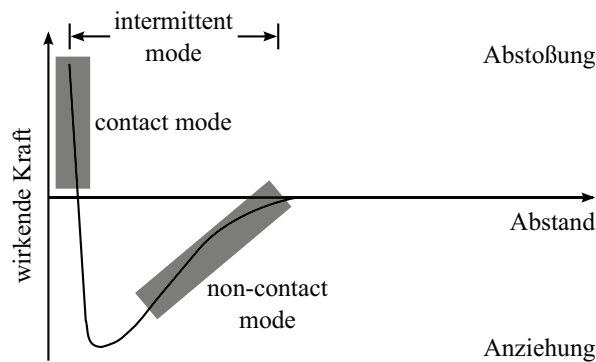


Abbildung 2.1.2: Schematische Darstellung der Betriebsmodi eines Rasterkraftmikroskops in Abhängigkeit vom Abstand der Messsonde von der Probenoberfläche (nach [18])

Dabei können zusätzlich zu den anziehenden und abstoßenden Kräften noch Torsionskräfte auf den Cantilever aufgenommen werden.

Je nach Aufgabenstellung sind verschiedene Betriebsmodi (siehe Abbildung 2.1.2) möglich. Im „contact mode“ wird der Cantilever soweit der Probenoberfläche angenähert, dass die Messspitze direkten Kontakt zur Probenoberfläche hat. Dadurch kann es zu einem hohen Verschleiß der Messspitzen während des Abrasterns der einzelnen Bildpunkte kommen. Bei weichen Proben ist auch eine Beschädigung der Oberfläche durch die Messspitze nicht auszuschließen. Eine weitere Möglichkeit des Betriebes im contact mode ist die Aufzeichnung von Kraft-Weg-Kurven, wie im Abschnitt 2.1.1 beschrieben.

Im „non-contact mode“ hingegen wird der Cantilever zum Schwingen nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt. Nähert sich der Cantilever nahe genug der Oberfläche an, sodass die Messspitze eine anziehende Kraft erfährt, ändern sich Amplitude und Phase der Schwingung. Dies dient als Messsignal für die Rückkopplung zur Steuerung des Cantilevers. Im „intermittent mode“ wird der schwingende Cantilever weiter der Probe angenähert, bis die Messspitze im tiefsten Punkt der Schwingung die Probenoberfläche berührt. Beide Modi eignen sich für die Topographieaufnahmen weicher Oberflächen, da die einwirkende Kraft sehr gering gehalten werden kann. Weiterhin können in diesen Modi parallel zur Topographie die Phasenverschiebungen aufgenommen werden, womit Rückschlüsse auf die untersuchten Phasen und Stoffe gezogen werden können (Abschnitt 2.1.2) [147].

2.1.1 Messen interpartikulärer Haftkräfte

Neben der Ermittlung von partikulären Haftkräften mit Hilfe von Zentrifugen und des sogenannten „Surface Force Apparatus“ hat sich die Rasterkraftmikroskopie als weitere

Methode etabliert [81, 90, 151, 171]. Dabei wird meist die von DUCKER et al. [50] eingeführte „colloidal probe technique“, bei welcher ein Partikel an den Cantilever geklebt wird, verwendet. Damit ist eine direkte Bestimmung der wirkenden Kräfte zwischen dem Partikel und der Probenoberfläche möglich.

Abbildung 2.1.3 zeigt Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops von zwei, an den Cantilever angeklebter Partikel. Im linken Bild handelt es sich um ein sphärisches Aluminiumoxidpartikel mit einem Durchmesser von ca. $25\text{ }\mu\text{m}$. Der Blickwinkel ist von vorn auf den Cantilever mit Partikel gerichtet, um auch den Kleber dazwischen (in der Aufnahme schwarz) darstellen zu können. Das rechte Bild zeigt ein Polystyrolpartikel gleichen Durchmessers in der Draufsicht. Vor allem bei Kunststoffpartikeln ist darauf zu achten, dass diese nicht vom Lösungsmittel der benutzten Kleber aufgelöst werden. Falls Untersuchungen in Flüssigkeiten durchgeführt werden sollen, muss auch die Löslichkeit des Klebers in dieser berücksichtigt werden.

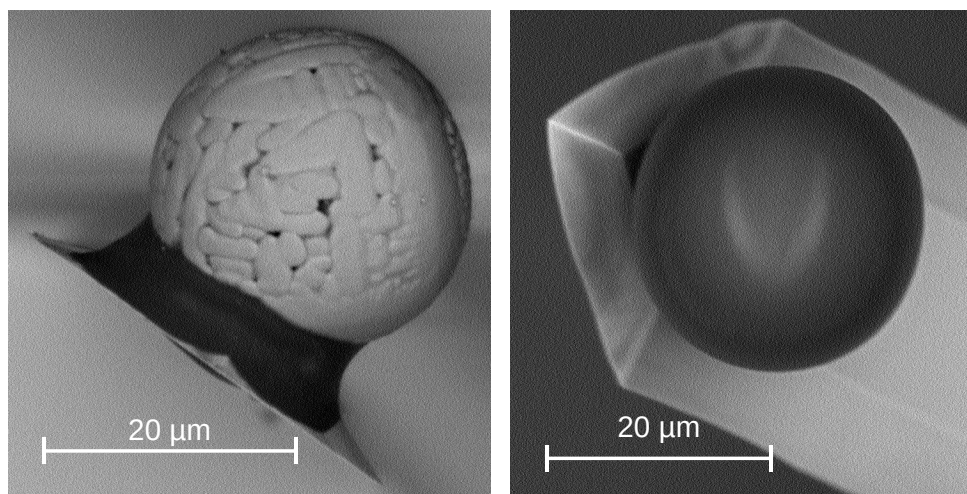


Abbildung 2.1.3: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme an Cantilever geklebter Partikel; links ein Partikel aus Aluminiumoxid (schwarz der Meniskus des Klebers zwischen dem Cantilever und dem Partikel); rechts ein Polystyrolpartikel in der Draufsicht

Im Allgemeinen wird zur Aufnahme von Kraft-Abstand-Kurven der Cantilever mit Hilfe des z -Piezos an die Probenoberfläche gefahren und anschließend wieder entfernt. Dabei werden kontinuierlich die zurückgelegte Distanz des Cantilevers als auch die Kraft, die auf den Cantilever wirkt, aufgezeichnet. Abbildung 2.1.4 zeigt schematisch den typischen Verlauf einer Kraft-Abstand-Kurve im Falle einer anziehend wirkenden Kraft. Dabei wird beim linken Diagramm der Verfahrweg des z -Piezos als Distanz aufgetragen, während beim rechten Diagramm der zurückgelegte Weg des am Cantilever klebenden Partikels

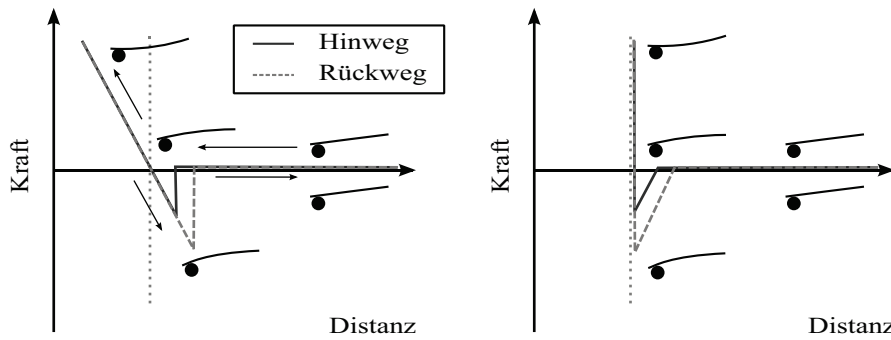


Abbildung 2.1.4: Beispielhafte Darstellung von Kraft-Abstands-Kurven (negative Kräfte stehen für Anziehung, positive für Abstoßung); links die Kraft über den Verfahrweg des z -Piezos; rechts die Kraft über die vom Partikel zurückgelegte Distanz

benutzt wird. Beide Darstellungsarten sind in der Literatur zu finden und können mit Hilfe von Gleichung (2.1.1) ineinander überführt werden, wobei F die gemessene Kraft und k_C die Federkonstante des Cantilevers ist:

$$a_{CP} = a_{z-Piezo} - \frac{F}{k_C} \quad (2.1.1)$$

In beiden Versionen ist zu erkennen, dass der Cantilever mit dem angeklebten Partikel bei einem großen Abstand zur Probenoberfläche keine interpartikuläre Wechselwirkung wahrnimmt und daher nicht ausgelenkt wird. Sobald auf das Partikel durch die Annäherung an die Oberfläche ein anziehendes Kraftfeld wirkt, springt es auf die Oberfläche. Dieser Punkt wird als „snap-in“ bezeichnet und entsteht, weil der Cantilever seine Gegenkraft nur linear zur Auslenkung aufbauen kann, während die interpartikulären Wechselwirkungen in der Regel überproportional zunehmen. Wird der Cantilever anschließend weiter an die Oberfläche gefahren, durchläuft die Kraft einen Nullpunkt und wird danach zunehmend abstoßend.

Während des Rückweges verläuft die Kraft anfangs auf der gleichen Kurve und erreicht anschließend ein Minimum. Dieser Punkt repräsentiert die maximale Anziehungskraft zwischen dem Partikel und der Oberfläche und wird als „pull-off force“ bezeichnet. Bei einem weiteren Wegziehen des Partikels reißt dieses von der Oberfläche ab, wodurch der Cantilever wieder seine Ausgangsposition erreicht.

Um aus den Kraft-Abstands-Kurven die Adhäsionsenergie zu ermitteln, kann über den gemessenen Kraftverlauf integriert werden. Dabei ist darauf zu achten, dass zur Integration der Kraftverlauf entsprechend dem rechten Diagramm genutzt wird, da dieses

den wirklichen Weg des Partikels aufzeigt. Die Nutzung des linken Diagramms führt auf Grund des falschen Weges zu fehlerhaften Werten [58].

Bei der Wahl des Cantilevers zur Messung der Kraft-Abstands-Kurven müssen verschiedene Faktoren berücksichtigt werden. Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass Cantilever mit einer kleineren Federkonstante sensitiver gegen anliegende Kraftfelder sind und somit auch kleinere Kräfte gut detektiert werden können. Treten allerdings auch hohe Kräfte auf, können zu weiche Cantilever so weit ausgelenkt werden, dass der Laser den Photosensor verlässt und somit kein Messsignal detektiert werden kann. Eine Möglichkeit, auch mit einem harten Cantilever kleine Kräfte aufzunehmen, besteht darin, den Cantilever während der Annäherung zum Schwingen anzuregen und aus der Phasenverschiebung das wirkende Kraftfeld zu berechnen [24]. Mit dieser Methode ist prinzipiell auch eine zeitlich hochaufgelöste Messung der Haftkräfte möglich [25]. Dazu muss die Differenzialgleichung, welche die Schwingung des Cantilevers beschreibt, gelöst und iterativ an die Messwerte angepasst werden (siehe Anhang A.1).

Die Bestimmung der Federkonstante, welche nötig ist, um die Auslenkung des Cantilevers in eine Kraft umrechnen zu können, kann durch die Ermittlung der Resonanzfrequenz f_R erfolgen. Bei gegebener Geometrie des Cantilevers ist f_R direkt mit dem Elastizitätsmodul E und somit auch mit der Federkonstante k_C verknüpft. Für rechteckige Cantilever gilt [25, 35]:

$$k_C = \frac{E b_C d_C^3}{4 l_C^3} \quad (2.1.2)$$

$$f_R = 0,1615 \frac{d_C}{l_C^2} \sqrt{\frac{E}{\rho_C}}, \quad (2.1.3)$$

wobei d_C , b_C , l_C und ρ_C Dicke, Breite, Länge und Dichte des Cantilevers sind. Nach dem Umstellen von Gleichung (2.1.3) nach E und einsetzen in (2.1.2) erhält man so die direkte Verknüpfung der einfach zu messenden Resonanzfrequenz mit der Federkonstante des Cantilevers:

$$k_C = \frac{f_R^2 l_C b_C d_C \rho_C}{4 \cdot 0,1615^2} \quad (2.1.4)$$

Dabei ist zu beachten, dass das Ermitteln der Resonanzfrequenz nicht in flüssiger Umgebung durchgeführt werden kann, da durch starke Dämpfung die Resonanzfrequenz herabgesenkt und somit eine falsche Federkonstante berechnet wird. Weiterhin ist zu beachten, dass das Bestimmen der Resonanzfrequenz ohne ein bereits angeklebtes Partikel erfolgen muss. Dies liegt darin begründet, dass sich bei der Bestimmung der Kräfte nur der Cantilever

verbiegt und das Partikel starr am Ende des Cantilevers klebt. Somit ist nur die reine Federkonstante des Cantilevers von Bedeutung. Bestimmt man die Resonanzfrequenz mit einem angeklebten Partikel verschiebt sich der Schwerpunkt des Cantilevers und die Gleichungen (2.1.2) bis (2.1.4) sind nicht mehr gültig [29]. Somit würde man eine fehlerhafte Federkonstante berechnen und daher auch falsche Kräfte aufnehmen.

2.1.2 Topographie- und Phasenkontrastaufnahmen

Die Aufnahme der Oberflächentopographie kann mit allen drei verfügbaren Messmodi, wie in Abbildung 2.1.5 dargestellt, erfolgen. Im contact mode wird der Cantilever bis zum direkten Kontakt auf die Probenoberfläche abgesenkt. Während des Abrasterns der Oberfläche wird der Cantilever so gesteuert, dass eine konstante Kraft auf ihn einwirkt. Wenn sich die Höhe der Probe erhöht, muss der Cantilever mit Hilfe des z -Piezos angehoben werden, um weiterhin eine konstante Kraft zu haben. Die Position des z -Piezos wird dabei aufgezeichnet und ist das für die Topographieaufnahmen verwendete Messsignal.

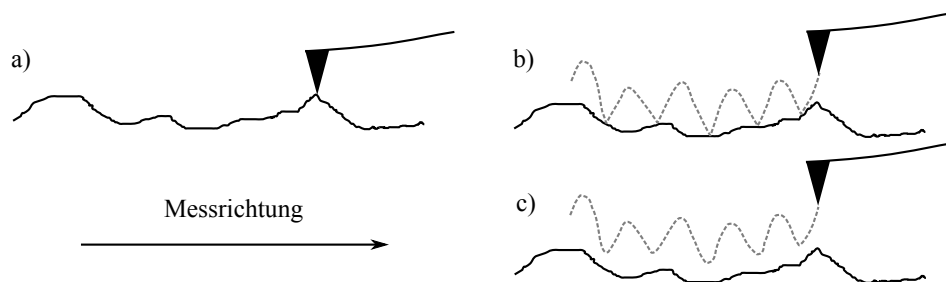


Abbildung 2.1.5: Darstellung der Messmodi für die Aufnahme der Oberflächentopographie; a) contact mode, Cantilever wird im direkten Kontakt über die Oberfläche geführt unter konstanter Kraftwirkung; b) intermittent mode, Cantilever schwingt über der Oberfläche mit und berührt diese periodisch; c) non-contact mode, Cantilever schwingt über der Probenoberfläche, ohne diese zu berühren

Neben der Topographie kann im contact mode parallel die Torsion des Cantilevers aufgezeichnet werden. Unter der Anwendung von Torsionmodellen und der gemessenen Torsion des Cantilevers ist anschließend eine Bestimmung der Reibungskoeffizienten zwischen der Cantileverspitze und der Substratoberfläche möglich [18].

Der Vorteil des direkten Kontaktes liegt darin, dass die Steuerung schnell auf Unebenheiten reagieren kann und somit hohe Abtastraten realisiert werden können, was zu einem schnellen Bildaufbau auch bei hohen Auflösung führt. Der Nachteil dieser Methode resultiert einerseits aus dem hohen Verschleiß der Messspitze, wodurch regelmäßige Wechsel des

Cantilevers notwendig werden. Andererseits ist dabei mit einem Zerkratzen empfindlicher Probenoberflächen zu rechnen.

In den beiden verbleibenden dynamischen Messmodi wird der Cantilever oberhalb der Probenoberfläche zum Schwingen nahe der Resonanzfrequenz angeregt. Solange die Messspitze keiner anziehenden oder abstoßenden Wechselwirkungen ausgesetzt ist, ist die Phasendifferenz zwischen der Erregerschwingung des z -Piezos und der Antwortschwingung des Cantilevers $\pi/2$. Sobald die Messspitze ein Kraftfeld gerät, ändert sich sowohl die Amplitude der Cantileverschwingung als auch die Phasenverschiebung zwischen Erreger und Antwort (siehe Anhang A.1).

Während des Abrasterns der Probenoberfläche versucht die Steuerelektronik, die vorher eingestellte Amplitude der Cantileverschwingung konstant zu halten. Dies geschieht wieder durch das Anheben und Absenken des schwingenden Cantilevers. Anschließend wird aus den abgerasterten Punkten eine Topographieaufnahme der Oberfläche erstellt. Parallel dazu kann die Phasendifferenz aufgezeichnet und dargestellt werden. Dies dient beispielsweise zur Unterscheidung verschiedener Phasen auf der Probenoberfläche (siehe Kapitel 4.3.2).

Der Vorteil der dynamischen Modi liegt darin, dass sehr hohe Auflösungen (theoretisch atomare Auflösung, wenn die Messspitze aus nur einem Atom besteht) auch bei weichen Oberflächen erreicht werden können, da kein direkter Kontakt besteht. Als Nachteil ist anzusehen, dass die Regelung über die Schwingungsamplitude stark fehleranfällig ist und durch äußere Einflüsse gestört werden kann. Um eine möglichst hohe Scangeschwindigkeit erreichen zu können, müssen Cantilever mit hohen Resonanzfrequenzen genutzt werden, da diese schneller gesteuert werden können [29].

Unabhängig von dem gewählten Aufnahmemodus können aus den Topographieaufnahmen Kennwerte zur Charakterisierung der Oberflächenrauheit bestimmt werden. Der im Bereich der Rasterkraftmikroskopie am häufigsten genutzten Kennwerte ist der sogenannte *rms*-Wert der Rauheit¹, kurz *rms*-Rauheit. Diese entspricht dem quadratischen Mittelwert der Höhenordinaten und ist sowohl für ein Linienprofil als auch für ein Flächenprofil genormt [42, 43]:

$$rms = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A z^2(x, y) \, dx \, dy} \quad (2.1.5)$$

¹*rms* engl. Abkürzung für „root mean square“

Dabei ist $z(x, y)$ die Höhenordinate in Abhängigkeit von den x und y -Koordinaten. Zu beachten ist dabei, dass der Mittelwert der Höhenordinate auf $\bar{z} = 0$ zu normieren ist. Im Falle diskreter Messwerte kann das Flächenintegral wie folgt geschrieben werden:

$$rms = \sqrt{\frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} z^2(x_i, y_j)} \quad (2.1.6)$$

Neben dem quadratischen Mittelwert existieren nach DIN EN ISO 4287 noch andere Definitionen für Rauheitskennwerte [43]. Genannt seien an dieser Stelle der arithmetische Mittelwert des Höhenprofils und die so genannte größte Höhe des Profils, welche die Summe aus der Höhe der höchsten Profilspitze und der Tiefe des tiefsten Profiltales ist. In der Literatur, bei der Rauheitsangaben auf Grund von Rasterkraftmikroskopiemessungen angegeben werden, hat sich jedoch der quadratische Mittelwert als Rauheitskennwert durchgesetzt, weshalb dieser in der vorliegenden Arbeit ebenfalls verwendet wird.

2.2 Benetzungsverhalten, Grenz- und Oberflächenenergien

Das Benetzungsverhalten spielt bei der Charakterisierung von fest/flüssig Systemen eine große Rolle und hängt direkt von den Ober- und Grenzflächenenergien der beteiligten Phasen ab. Abbildung 2.2.1 verdeutlicht schematisch die Entstehung und die Unterschiede zwischen Ober- und Grenzflächenenergien. Im Fall a) ist das Element der Volumenphase komplett von gleichartigen Elementen umgeben. Die durch Pfeile dargestellten vektoriellen Kräfte sind in alle Richtungen gleich und damit die Summe aller Kräfte gleich null. Das System befindet sich im energetischen Minimum.

Fall b) stellt eine Oberfläche dar. Diese ist charakterisiert durch das Fehlen von Wechselwirkungspartnern in einer Richtung und ist immer dann anzutreffen, wenn eine flüssige oder feste Phase mit einer Gasphase in Kontakt ist. Die Volumenelemente am Phasenrand verspüren daher eine starke Kraft in Richtung der Volumenphase.

Sobald zwei Phasen miteinander interagieren, spricht man von einer Grenzfläche wie im Bereich c) dargestellt. Dabei interagiert das Phaselement mit artgleichen und artfremden Elementen. Im Allgemeinen ist die Interaktion mit artfremden Elementen schwächer, wodurch auch bei Grenzflächen auf das Element eine Kraft in Richtung der Volumenphase wirkt.

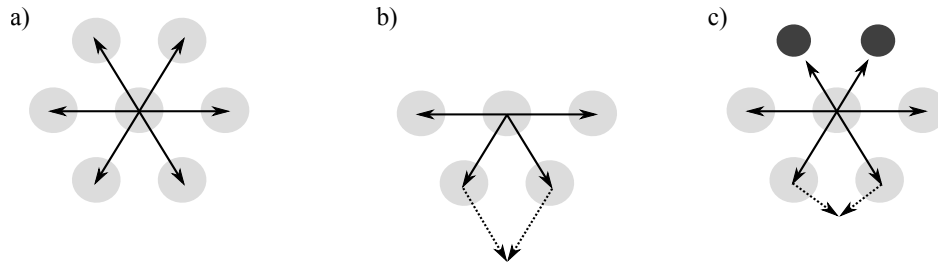


Abbildung 2.2.1: Vektorielle Definition zur Entstehung von Oberflächen- und Grenzflächenenergien nach [46]; a) stellt die Wechselwirkung eines Phasenelementes innerhalb der Phase dar, die Summe aller Vektoren ist null und das System ist im Gleichgewicht; b) stellt eine Oberfläche dar, bei der das Phasenelement eine resultierende Kraft in Richtung der Volumenphase erfährt, da kein Partner für Wechselwirkungen vorhanden ist; c) stellt eine Grenzfläche dar, bei der die Wechselwirkungen mit den fremdartigen Elementen geringer ist und daher eine Kraft in die Volumenphase vorhanden ist

Thermodynamisch definiert ist die Ober- oder Grenzflächenenergie γ als die Energie W die nötig ist, um die neue spezifische Ober- oder Grenzfläche A zu erzeugen [46]:

$$W = \int_0^A \gamma \, dA = \gamma A \quad (2.2.1)$$

Aus Abbildung 2.2.1 lassen sich weiterhin die Gleichungen für das Berechnen der flächenspezifischen Kohäsions- und Adhäsionsenergie ableiten. Die flächenspezifische Kohäsionsenergie w_{ii} ist gleich der Arbeit, die verrichtet werden muss, um zwei Oberflächen der Phase i beim Teilen der Volumenphase zu erzeugen:

$$w_{ii} = 2 \gamma_i \quad (2.2.2)$$

Im Falle der Adhäsionsenergie werden die beiden Phasen i und j voneinander getrennt. Dabei muss, wie in Gleichung (2.2.3) zu sehen, jeweils eine Oberfläche der Phase i und j unter Verlust der Grenzfläche ij , erzeugt werden. Die so hergeleitete Gleichung wird in der Literatur als DUPRÉ-Gleichung bezeichnet [132, 190]:

$$w_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - \gamma_{ij} \quad (2.2.3)$$

Die Bestimmung der Oberflächenenergien der beteiligten Phasen kann mit verschiedenen Methoden durchgeführt werden. Im Falle von Flüssigkeiten lässt sich die Oberflächenenergie

direkt bestimmen. Dazu seien beispielsweise die Kapillaranstiegsmethode, die Methode des hängenden Tropfens und die Vertikalplattenmethode nach WILHELMY genannt [46, 66].

Bei Feststoffen ist die direkte Bestimmung der Oberflächenenergie hingegen nicht ohne weiteres möglich. Sowohl bei der häufig genutzten Methode mittels Kontaktwinkelmessung als auch bei der inversen Gaschromatographie kann die Oberflächenenergie nur indirekt durch Berechnungen bestimmt werden und hängt stark von der genutzten Auswertemethodik ab [109, 172] (siehe auch Abschnitt 4.1.2). Hintergrund dafür ist, dass es bisher keinen allgemein gültigen Ansatz zur Berechnung der Grenzflächenenergie γ_{ij} aus den Oberflächenenergien γ_i und γ_j der beteiligten Phasen gibt. Die verschiedenen bisher dafür vorgeschlagenen Zustandsgleichungen werden daher im folgenden Abschnitt aufgeführt.

2.2.1 Zustandsgleichungen zwischen Ober- und Grenzflächenenergien

Im Bereich der Literatur über Ober- und Grenzflächenenergien wird unter dem Begriff der Zustandsgleichung eine Gleichung verstanden, welche bei bekannten Oberflächenenergien zweier Phasen Rückschlüsse auf die Grenzflächenenergie zwischen den beiden Phasen zulässt. Wie im folgenden Abschnitt dargestellt, existieren dafür verschiedene Ansätze, denen teils deutlich unterschiedliche Annahmen zu Grunde liegen welche daher auch signifikant unterschiedliche Ergebnisse liefern können.

Grundsätzlich geht man bei allen in der Literatur zu findenden Zustandsgleichungen davon aus, dass die Grenzflächenenergie γ_{ij} eine Funktion der Oberflächenenergien beider beteiligter Phasen ist:

$$\gamma_{ij} = f(\gamma_i, \gamma_j) \tag{2.2.4}$$

Einen der ersten Ansätze veröffentlichte ANTONOW [5]². Dieser rein empirischer Ansatz geht davon aus, dass die Grenzflächenenergie dem Absolutwert der Differenz der Oberflächenenergien entspricht:

$$\gamma_{ij} = |\gamma_i - \gamma_j| \tag{2.2.5}$$

Ein weiterer Ansatz, der die Berechnung der Grenzflächenenergie ermöglichte, wurde von BERTHELOT veröffentlicht [15]². Dabei wird die Annahme getroffen, dass sich die spezifische Adhäsionsenergie als geometrisches Mittel der Kohäsionsenergien der beteiligten Phasen

²zitiert aus [108]

berechnen lässt. Diese Annahme wurde aus der Kombinationsregel für die Berechnung der effektiven HAMAKER-Konstante zur Ermittlung der VAN DER WAALS-Kräfte übernommen (siehe Kapitel 2.3.1.2):

$$w_{ij} = \sqrt{w_{ii} w_{jj}} \quad (2.2.6)$$

Durch die Kombination von Gleichung (2.2.6) mit (2.2.2) und (2.2.3) erhält man die folgende Zustandsgleichung:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2 \sqrt{\gamma_i \gamma_j} . \quad (2.2.7)$$

Eine Weiterentwicklung von Gleichung (2.2.7) stellt Gleichung (2.2.8) von GIRIFALCO und GOOD dar [62]. Dazu wurde der Parameter Φ eingefügt, welcher die Interaktion zwischen den einzelnen Phasen charakterisiert:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2 \Phi \sqrt{\gamma_i \gamma_j} \quad (2.2.8)$$

Experimentelle Messungen zeigen, dass Φ für Grenzflächen zwischen Wasser und verschiedener Kohlenwasserstoffen typischerweise zwischen 0,5 bis 0,7 liegt, während bei der Kombination von Wasser mit langkettigen Alkoholen Werte größer 1 erreicht werden [62]. Dies lässt sich auf die verschieden starken Interaktionen zwischen polaren und unpolaren Stoffen zurückführen. Im Falle von Wasser und Kohlenwasserstoffen kann das Wasser keine Wasserstoffbrückenbindungen in der Grenzfläche aufbauen. Dadurch ist die Grenzflächenenergie eher hoch. Die Kombination von Wasser und Alkohol erlaubt hingegen die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen durch die Grenzfläche und erniedrigt somit die Grenzflächenenergie.

Eine Weiterentwicklung von Gleichung (2.2.8) wurde von NEUMANN et al. veröffentlicht [48, 158]. Die Autoren führten aufbauend auf den Messungen von SELL [157] eine lineare Korrelation zwischen der gemessenen Grenzflächenspannung und den Interaktionsparameter Φ aus Gleichung (2.2.8) durch. Dabei ergab sich folgender Zusammenhang:

$$\Phi = -0,0075 \gamma_{ij} + 1 . \quad (2.2.9)$$

Nach dem Einsetzen von Gleichung (2.2.9) in (2.2.8) und Umstellen ergibt sich die neue Zustandsgleichung (2.2.10), welche ohne Anpassungsparameter auskommt:

$$\gamma_{ij} = \frac{\gamma_i + \gamma_j - 2 \sqrt{\gamma_i \gamma_j}}{1 - 0,015 \sqrt{\gamma_i \gamma_j}} \quad (2.2.10)$$

NEUMANN veröffentlichte noch weitere semiempirische Zustandsgleichungen, dessen Anpassungsparameter $c_1 = 115 \text{ (m}^2/\text{J)}^2$ [116] und $c_2 = 105,7 \text{ (m}^2/\text{J)}^2$ [109] durch die Korrelation mit umfangreichen Messreihen ermittelt wurden.

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2 \sqrt{\gamma_i \gamma_j} \exp[-c_1 (\gamma_i - \gamma_j)^2] \quad (2.2.11)$$

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2 \sqrt{\gamma_i \gamma_j} (1 - c_2 (\gamma_i - \gamma_j)^2) \quad (2.2.12)$$

Alle bisher aufgeführten Zustandsgleichungen gehen davon aus, dass sich die Grenzflächenenergie aus den gesamten Oberflächenenergien der beteiligten Phasen berechnen lässt. Einen völlig anderen Ansatz verfolgte FOWKES bei seiner Veröffentlichung [53]. Darin postulierte er, dass sich die Oberflächenenergie einer Phase additiv aus den einzelnen Interaktionsarten zusammensetzt:

$$\gamma_i = \sum \gamma_i^n \quad (2.2.13)$$

Als Beispiel für die Interaktionsarten sei an dieser Stelle die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen, die Wasserstoffbrückenbindungen und die intermetallischen Bindungen genannt. In den meisten Fällen wird nur zwischen den dispersen Anteilen γ_i^d , welche sich vornehmlich aus den VAN DER WAALS-Kräften ergeben, und den polaren Anteilen γ_i^p , die die restlichen Interaktionsarten zusammenfassen, unterschieden. Damit ergibt sich aus Gleichung (2.2.13):

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p. \quad (2.2.14)$$

Für den Fall, dass die Oberflächenenergien der beteiligten Phasen hauptsächlich disperser Natur sind, schlug FOWKES Gleichung (2.2.15) vor. Sie entspricht im Wesentlichen dem Ansatz von BERTHELOT aus Gleichung (2.2.7), berücksichtigt allerdings nur die dispersen Anteile beim Bestimmen der Grenzflächenenergie:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2 \sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} \quad (2.2.15)$$

Die konsequente Weiterentwicklung erfolgte in den Veröffentlichungen von OWENS und WENDT, indem sie Gleichung (2.2.15) um einen Term für nicht disperse Interaktionen erweiterten [135]. Weitere Arbeiten in dieser Richtung wurden von RABEL [143]³ und KAEUBLE [95] durchgeführt. Die Berechnung der polaren Interaktionen durch das geometrische Mittel ist nicht physikalisch begründet, sondern wurde auf Grund fehlender Alternativen von der Rechenregel für disperse Eigenschaften übernommen:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2 \sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} - 2 \sqrt{\gamma_i^p \gamma_j^p} \quad (2.2.16)$$

Die letzten Entwicklungen auf dem Gebiet kamen von VAN OSS et al. Die Autoren teilten die polaren Anteile der Oberflächenenergien in ihre positiven und negativen Komponenten auf. Ansatzpunkt für diese Idee ist die Vorstellung, dass die polaren Eigenschaften auf der Möglichkeit beruhen, analog dem LEWIS-Säure-Base-Konzept Elektronen aufzunehmen oder abzugeben [132]. Die Interaktion zwischen Elektronenakzeptor und -donator wird durch geometrische Mittelwerte berechnet. Daraus folgt für die Oberflächenenergie der beiden Phasen i und j :

$$\gamma_i^p = 2 \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (2.2.17)$$

$$\gamma_j^p = 2 \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_j^-} \quad (2.2.18)$$

Die flächenspezifische Adhäsionsenergie berechnet sich für den Fall polarer Interaktion zu:

$$w_{ij}^p = 2 \left(\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} \right) . \quad (2.2.19)$$

Eingesetzt und umgestellt nach γ_{ij}^d bzw. γ_{ij}^p in Gleichung (2.2.3) ergibt sich:

$$\gamma_{ij}^d = \gamma_i^d + \gamma_j^d - 2 \sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} \text{ und} \quad (2.2.20)$$

$$\gamma_{ij}^p = 2 \left(\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} + \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} \right) \quad (2.2.21)$$

Zusammengesetzt erhält man für die gesamte Grenzflächenenergie nach VAN OSS folgende Zustandsgleichung [132]:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i^d + \gamma_j^d - 2 \sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} + 2 \left(\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} + \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_i^-} \right) \quad (2.2.22)$$

³rezitiert aus [105]

Tabelle 2.2.1: Vergleich der berechneten Grenzflächenenergie mit Hilfe der verschiedenen Zustandsgleichungen für die Systeme PTFE/Wasser und Al_2O_3 /Wasser. Die Werte für die Oberflächenenergien wurden aus der Literatur entnommen oder gemessen [61, 94, 129]

Methode	Gleichung	Grenzflächenenergie γ_{ij} in mJ/m^2	
		PTFE/Wasser	Al_2O_3 /Wasser
ANTONOW [5]	(2.2.5)	53,1	30,0
BERTHELOT [15]	(2.2.7)	16,8	4,0
GIRIFALCO und GOOD [62]	(2.2.8)	47,1	48,6
NEUMANN I [48]	(2.2.10)	16,8	4,0
NEUMANN II [116]	(2.2.11)	37,8	15,0
NEUMANN III [109]	(2.2.12)	39,4	14,6
FOWKES [53]	(2.2.15)	51,4	61,0
OWENS, WENDT, RABEL und KAELBLE (OWRK) [95, 135, 143]	(2.2.16)	43,8	19,0
VAN OSS et al. [132]	(2.2.22)	43,6	-3,3

Ein Vergleich der berechneten Grenzflächenenergien ist in Tabelle 2.2.1 zu finden. Als Modell wurden die Grenzflächen der Systeme Polytetrafluorethylen (PTFE)/Wasser und Al_2O_3 /Wasser gewählt. Das erste System entspricht einer Kombination aus einer unpolaren Phase (PTFE) und Wasser als stark polare Phase. Das zweite ist eine Kombination zweier polarer Phasen. Die für die Berechnung benötigten Daten wurden für Wasser und PTFE der Literatur entnommen [94, 129]. Die Oberflächenenergien für das Aluminiumoxid wurden im Rahmen des Projektes gemessen und veröffentlicht (siehe Kapitel 4.1.2) [61].

Die berechneten Grenzflächenenergien für das System PTFE/Wasser liegen je nach Berechnungsmethode zwischen $16,8 \text{ mJ/m}^2$ und $51,4 \text{ mJ/m}^2$. Damit ergibt sich der Faktor drei als möglicher Unterschied bei der Berechnung der Grenzflächenenergien. Daher ist es dringend notwendig, bei einem Vergleich verschiedener Grenzflächenenergien die jeweils zu Grunde liegende Zustandsgleichung zu berücksichtigen.

Im Fall des polaren Systems Al_2O_3 /Wasser sind die Abweichungen noch stärker. So schwanken die Werte zwischen $-3,3 \text{ mJ/m}^2$ und $61,0 \text{ mJ/m}^2$. Dies ist darauf zurückzuführen, dass viele Zustandsgleichungen die Einflüsse polarer Interaktionen nicht oder nur schwach berücksichtigen. Der negative Wert für die Grenzflächenenergie, berechnet nach der VAN OSS-Methode, ist dabei so zu interpretieren, dass bei der Erzeugung der Grenzfläche Energie frei wird. Dies erklärt beispielsweise die Adsorption von Wassermolekülen auf der Oberfläche von Aluminiumoxid bei normalen Umgebungsbedingungen.

An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass noch keine Zustandsgleichung existiert, die alle möglichen Interaktionen zwischen den beteiligten Phasen berücksichtigt. Somit ist die Angabe der benutzten Zustandsgleichung für weiterführende Berechnungen stets notwendig. Dies trifft im Speziellen auf die im nächsten Abschnitt beschriebene Bestimmung der Oberflächenenergie von Feststoffen zu.

2.2.2 Bestimmung der Ober- und Grenzflächenenergien durch Kontaktwinkelmessung

Die Bestimmung der Kontaktwinkel am Dreiphasenkontakt ist eine oft genutzte Methode zur Ermittlung der Ober- und Grenzflächenenergien der beteiligten Stoffe. Dabei wird ein Flüssigkeitstropfen auf eine ebene Unterlage gegeben und der sich einstellende Winkel zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff ermittelt. In den folgenden Abschnitten wird der theoretische Hintergrund für diese Messmethode gelegt. Für andere Messmethoden zur Bestimmung der Oberflächenenergie von pulverförmigen Feststoffen, wie die inverse Gaschromatographie und die WASHBURN-Methode, wird auf die Literatur verwiesen [164, 172, 177].

2.2.2.1 Herleitung der Young-Gleichung

Wird eine Flüssigkeit auf eine Feststoffoberfläche gegeben, bildet diese darauf einen definierten Tropfen. Die Tropfenkontur ergibt sich dabei aus der Beschreibung der LAPLACE-Gleichung (siehe Kapitel 2.3.3) [11, 122]. Sind die Tropfen klein genug, kann der Einfluss der Schwerkraft auf die Tropfenkontur vernachlässigt werden und es bildet sich auf Grund der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ein Tropfen in Form eines Kugelsegmentes, wie in Abbildung 2.2.2 dargestellt. Der sich ergebende Winkel θ ist dabei eine Funktion der Oberflächenenergien der Flüssigkeit γ_l und des Feststoffes γ_s sowie der Grenzflächenenergie γ_{sl} dazwischen.

Die Energie W , die das System benötigt, ergibt sich nach Gleichung (2.2.1) aus der Summe der Ober- und Grenzflächenenergien und den beteiligten Flächen. Damit ergibt sich für den Tropfen

$$W = \gamma_l A_l + (\gamma_{sl} - \gamma_s) A_{sl} \quad (2.2.23)$$

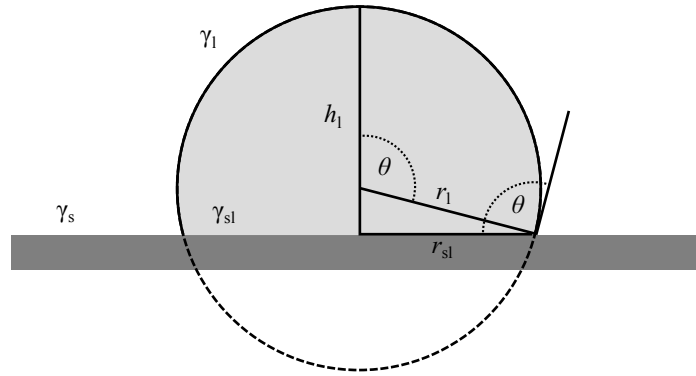


Abbildung 2.2.2: Skizze eines Flüssigkeitstropfens auf der Oberfläche eines schlecht zu benetzenden Feststoffes unter Annahme der Form eines Kugelsegmentes. γ_l und γ_s sind die Oberflächenenergien der Flüssigkeit sowie des Feststoffes. γ_{sl} ist die Grenzflächenenergie zwischen den beiden Phasen.

mit der Tropfenoberfläche A_l und der Phasengrenzfläche A_{sl} :

$$A_l = 2 \pi r_l^2 (1 - \cos \theta) \quad (2.2.24)$$

$$A_{sl} = \pi (\sin \theta r_l)^2 \quad (2.2.25)$$

Das Volumen des Tropfens berechnet sich dabei nach Gleichung (2.2.26):

$$V_l = \frac{\pi h_l^2}{3} (3 r_l - h_l) \quad (2.2.26)$$

Unter Annahme eines konstanten Volumens ist es möglich, die Berechnung für die Flächen als reine Funktion des Winkels θ zu schreiben. Abbildung 2.2.3 zeigt den Verlauf der Energie der Flüssigkeitsoberfläche und der fest/flüssig Grenzfläche als Funktion des Winkels θ bei einem festgelegten Tropfenvolumen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die benötigte Energie für die fest/flüssig Grenzfläche mit größer werdendem Winkel abnimmt. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass mit steigendem Winkel der Tropfen einer kompletten Kugelform immer näher kommt und somit die Kontaktfläche stetig kleiner wird. Weiterhin zeigt sich im Verlauf der Energie für die Flüssigkeitsoberfläche, dass deren energetische Minimum bei 90° liegt. Daraus folgt, dass an diesem Punkt die kleinstmögliche Oberfläche zur Gasphase besteht.

Durch die Addition der beiden Kurvenverläufe erhält man die Funktion für die Gesamtenergie. Das Minimum dieser Kurve entspricht dem Punkt $dW/d\theta = 0$. Somit kann durch das Nullsetzen der Ableitung dieser Funktion der Winkel bestimmt werden, bei dem das System seine Ruhelage hat. Wie in der Herleitung im Anhang A.2 gezeigt, erhält man

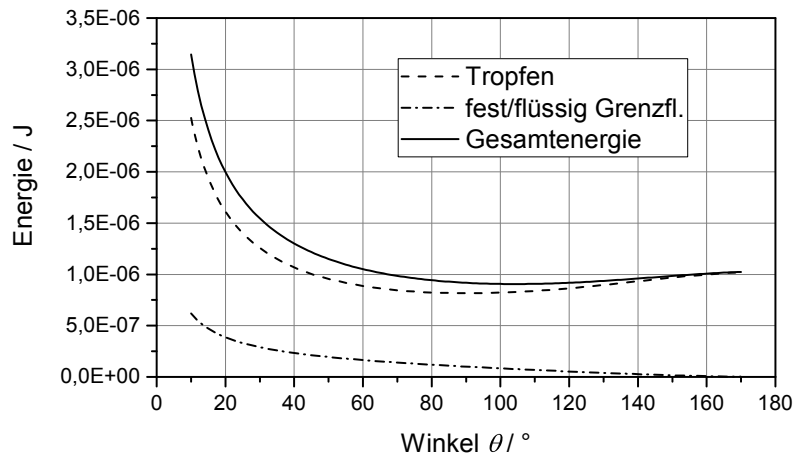


Abbildung 2.2.3: Verlauf der Energie bei der Variation des Winkels θ unter Annahme konstanten Volumens und folgender Parameter: $V_l = 5 \mu\text{l}$, $\gamma_l = 72,8 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_{sl} = 38,0 \text{ mJ/m}^2$ und $\gamma_s = 20,0 \text{ mJ/m}^2$

daraus, die nach YOUNG [189] benannte Gleichung, welche den bekannten Zusammenhang (2.2.27) zwischen dem Kontaktwinkel an der Dreiphasengrenze und den Ober- und Grenzflächenenergien der zugehörigen Phasen darstellt:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \quad (2.2.27)$$

Die ursprüngliche Herleitung der Formel geht auf das Kräftegleichgewicht an der Kontaktlinie der drei Phasen, wie in Abbildung 2.2.4 dargestellt, zurück [12]. Dieser Vorstellung liegt keine genaue Geometrie der einzelnen Phasen zu Grunde und sollte daher für alle Dreiphasengrenzen das gleiche Ergebnis liefern. Der sich einstellende Kontaktwinkel ist dabei so, dass die Summe der horizontal wirkenden Kräfte an der Kontaktlinie null wird.

Im Gegensatz dazu zeigt die Herleitung über die minimale Energie die direkte Abhängigkeit von der Geometrie, da die YOUNG-Gleichung nur im Falle eines Kugelsegmentes als Tropfenform erreicht wird. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass der Kontaktwinkel als geometrie- und systemabhängige Größe angesehen werden muss. Dies zeigt sich beispielsweise bei den Kontaktwinkeln, welche durch die Modellierung der Kapillarkräfte berechnet werden (Kapitel 5.2.2 und Anhang D.2).

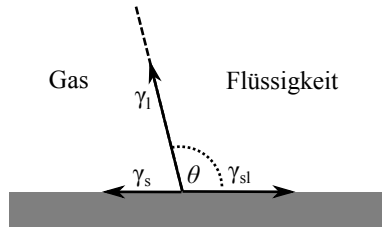


Abbildung 2.2.4: Schematische Darstellung der Kräfte am Dreiphasenkontakt zwischen Feststoff, Flüssigkeit und Gas. Die Kontaktlinie ist im Gleichgewicht, wenn die Summe der horizontalen Kräfte null ist (nach [12]). Die vertikale Komponente wird dabei vernachlässigt.

2.2.2.2 Auswertemethoden der Kontaktwinkelmessung

Während das Messen der Oberflächenenergien von Flüssigkeiten durch eine Vielzahl von Methoden recht genau möglich ist, stellt das genaue Bestimmen der Oberflächenenergie von Feststoffen immer noch eine Schwierigkeit dar. Dies ist durch einen Blick auf die im vorherigen Abschnitt hergeleitete YOUNG-Gleichung (2.2.27) ersichtlich. Der Kontaktwinkel θ und die Oberflächenenergie der Flüssigkeit γ_1 sind die beiden messbaren Größen. Somit bleiben die Oberflächenenergie des Feststoffes γ_s und die Grenzflächenenergie zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff übrig. Ersetzt man in der YOUNG-Gleichung die Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Feststoff durch die in Kapitel 2.2 hergeleitete DUPRÉ-Gleichung (2.2.3), kann ein Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel, der Oberflächenenergie der Flüssigkeit und der spezifischen Adhäsionsenergie zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff aufgestellt werden:

$$w_{sl} = \gamma_1 (1 + \cos \theta) \quad (2.2.28)$$

Die in der Literatur auch als YOUNG-DUPRÉ-Gleichung bezeichnete Formel ist Grundlage für die Bestimmung der Ober- und Grenzflächenenergien. Dafür wird die spezifische Adhäsionsenergie w_{sl} mit Hilfe der DUPRÉ-Gleichung und der in Abschnitt 2.2.1 aufgeführten Zustandsgleichungen beschrieben. Da die dabei berechneten Grenzflächenenergien stark von der verwendeten Zustandsgleichung abhängen, ist die Festlegung auf eine zu benutzende Zustandsgleichung notwendig. Im Falle rein disperser Interaktionen in der Grenzfläche ($\gamma_{ij}^d \approx \gamma_{ij}$) bietet sich die Methode nach FOWKES an. Mit Hilfe der Zustandsgleichung (2.2.15) für das Berechnen der Adhäsionsenergie und Umstellen nach γ_s erhält man:

$$\gamma_s = \frac{\gamma_1 (1 + \cos \theta)^2}{4} . \quad (2.2.29)$$

Somit ist das Messen eines Kontaktwinkels mit einer rein dispersen Flüssigkeit, deren Oberflächenenergie bekannt ist, zur Bestimmung der Oberflächenenergie des Feststoffes ausreichend. Evaluiert wurde diese Methode an der flüssig/flüssig Phasengrenze von Kohlenwasserstoffen mit Wasser sowie Quecksilber. In beiden Fällen liefert diese Methode gute Übereinstimmungen mit den Messwerten [54].

Sobald an der Grenzfläche weitere, nicht disperse Interaktionen, auftreten, ist die Berücksichtigung der polaren Komponenten notwendig. Die dafür entwickelte OWRK-Methode nutzt die Zustandsgleichung (2.2.16) für das Berechnen der spezifischen Adhäsionsenergie. Der ursprüngliche Einsatzzweck war die Bestimmung der Oberflächenenergie von Polymeren [135]. Inzwischen wird die so genannte OWRK-Methode allerdings weit verbreitet für viele Arten von Feststoffen angewandt und wird auch in der zugehörigen DIN-Norm empfohlen [41, 190]:

$$\gamma_l (1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right) \quad (2.2.30)$$

Gleichung (2.2.30) enthält mit dem dispersen und polaren Anteil der Oberflächenenergie weiterhin zwei unbekannte Größen. Daher sind für diese Methode mindestens zwei Messungen mit unterschiedlichen Flüssigkeiten durchzuführen, deren disperse und polare Anteile an der Oberflächenenergie bekannt sind (siehe dazu [12, 54, 129]). Eine typische Kombination der Flüssigkeiten besteht aus Diiodmethan als rein disperse und Wasser als stark polare Komponente [95, 135]. Anschließend können die Stoffwerte bei zwei verwendeten Flüssigkeiten durch Umstellen der Gleichung oder bei mehr als zwei Flüssigkeiten durch numerische Löseverfahren sowie nach DIN mit Hilfe einer linearen Regression bestimmt werden. Dazu wird Gleichung (2.2.30) zu folgender Geradengleichung mit dem Anstieg $\sqrt{\gamma_s^p}$ und $\sqrt{\gamma_s^d}$ als Schnittpunkt mit der Ordinate umgeformt [41]:

$$\frac{\gamma_l (1 + \cos \theta)}{2 \sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (2.2.31)$$

Eine noch genauere Aufteilung der Komponenten der Oberflächenenergie bietet die Zustandsgleichung (2.2.22) nach VAN OSS. Damit ist die Bestimmung der dispersen Komponente, als auch die Anteile der polaren LEWIS-Säure und LEWIS-Base Interaktionen möglich [127, 128, 132]. Nach dem Zusammenführen erhält man folgende Gleichung:

$$\gamma_l (1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+} \right) \quad (2.2.32)$$

Da in Gleichung (2.2.32) drei unbekannte Größen γ_s^d , γ_s^+ und γ_s^- vorhanden sind, müssen Kontaktwinkelmessungen mit mindestens drei verschiedenen Flüssigkeiten durchgeführt werden. VAN OSS empfiehlt beispielsweise, ähnlich der OWRK-Methode, die Kombination von Diiodmethan als rein disperse Komponente mit Wasser als stark polare. Als dritte Flüssigkeit sollte Glycerin, Formamid oder Ethylenglycol genutzt werden, da diese sich deutlich im Verhältnis der polaren Anteile von Wasser unterscheiden [127]. Im Gegensatz dazu nutzt DELLA VOLPE [38] eine Satz von zwei rein dispersen und jeweils drei saure und basische Flüssigkeiten.

Bei dem Lösen des Gleichungssystems gibt es prinzipiell zwei zu unterscheidende Ansätze. Zum einen besteht die Möglichkeit, mit Hilfe der rein dispersen Flüssigkeit die disperse Komponente des Feststoffes zu bestimmen. Anschließend werden die polaren Komponenten durch die beiden polaren Flüssigkeiten bestimmt. Die zweite Methode ist das gleichzeitige Lösen aller drei Gleichungen durch ein Minimierungsverfahren.

Die benötigten Stoffparameter der Flüssigkeiten können in der Literatur gefunden werden. Dabei ist darauf zu achten, dass sich die Stoffdaten je nach Quelle stark unterscheiden [94, 121]. Das liegt an den unterschiedlichen Annahmen, die für die Aufteilung der polaren Komponenten von Wasser in γ^+ und γ^- getroffen wurden. VAN OSS hat auf Grund des chemischen Säure-Base-Gleichgewichtes von Wasser die beiden Komponenten gleichmäßig aufgeteilt und erhält somit das Verhältnis $\gamma^+/\gamma^- = 1$ [127, 129, 132]. Andere Autoren gehen davon aus, dass Wasser einen eher sauren Charakter hat und kommen auf Verhältnisse von 1,8 bis 6,5 [38, 114]. Da die Stoffparameter der weiteren Flüssigkeiten auf den Referenzdaten für Wasser aufbauen, verschieben sich somit auch deren Anteile. Daher ist eine Festlegung auf einen Satz von Stoffdaten unbedingt notwendig.

Der Vorteil dieser recht aufwendigen Methode besteht darin, dass auf der Grundlage der erhaltenen Stoffparameter Berechnungen der interpartikulären Wechselwirkungen möglich werden. Diese beinhalten neben den dispersen Wechselwirkungen, die auch auf Grundlage der FOWKES oder OWRK-Methode berechenbar sind, auch die polaren Wechselwirkungen (siehe Abschnitt 2.3.1 und 2.3.2).

In der Literatur sind weitere Methoden zur Berechnung der Oberflächenenergie von Feststoffen zu finden. Eine weit verbreitete Herangehensweise für Polymere ist die Methode nach ZISMANN [195]. Dabei wird der, zumindest bei rein dispersen Stoffen, lineare Zusammenhang zwischen der Oberflächenenergie der Flüssigkeit und des Kontaktwinkels genutzt. Durch Extrapolation dieses Zusammenhanges bis $\cos \theta = 1$, das heißt perfekte Benetzung, kann die sogenannte kritische Oberflächenspannung des Feststoffes bestimmt werden. Diese

entspricht bei rein dispersen Feststoffen ungefähr der durch andere Methoden bestimmten Oberflächenenergie.

Ähnlich der Methode nach ZISMAN funktionieren die Ansätze mit den von NEUMANN aufgestellten Zustandsgleichungen (2.2.10) bis (2.2.12). Sie setzten voraus, dass der Kontaktwinkel nur von der Oberflächenenergie der Flüssigkeit und des Feststoffes abhängen und vernachlässigen die spezifischen Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen. Daher sind diese Ansätze nur für Systeme von nutzen, an welche die Parameter der Zustandsgleichungen durch Korrelation angepasst wurden [12, 109, 190].

2.2.3 Einfluss der Rauheit auf das Benetzungsverhalten

Der Einfluss der Struktur des Feststoffes ist in Abbildung 2.2.5 schematisch dargestellt. Der Fall a) zeigt den Effekt, dass sich die Kontaktlinie bevorzugt an scharfen Ecken und Kanten festsetzt. Dies wird damit erklärt, dass an diesen Stellen die lokale Oberflächenenergie sehr hoch ist. Diese Stellen bilden bevorzugt Grenzflächen zu anderen Phasen, da dadurch eine starke Abnahme der Energie verbunden ist. Dieser Effekt ist auch bei der Messung von Oberflächenenergien pulverförmiger Feststoff mit Hilfe der inversen Gaschromatographie zu sehen. Dabei sinkt die gemessene Oberflächenenergie mit der Erhöhung der Oberflächenbeladung, da auch dort zunächst die hochenergetischen Plätze besetzt werden [162].

Das sich daraus ergebende Problem ist, dass sich die Kontaktlinie bei nicht ideal glatten Oberflächen nicht frei bewegen kann. Somit stellen sich immer diskrete Zustände ein, wodurch die Tropfenform von der Idealform abweicht. Dadurch bilden sich je nach Position der Kontaktlinie und auf Grund der unbestimmten Ruhelage unterschiedliche Kontaktwinkel aus.

Der Fall b) verdeutlicht den Einschluss von Gas in den Poren der Feststoffoberflächen. Ähnlich wie bei Adsorptionsschichten, ist an dieser Stelle eine andere Phase in Kontakt mit der Flüssigkeit wodurch die Messergebnisse verfälscht werden. Besonders häufig ist dieser Fall bei schlecht benetzenden Systemen anzutreffen, da das einschließen des Gases an dieser Stelle energetisch günstiger ist, als diese mit der Flüssigkeit zu benetzen. Dabei tritt der Effekt auf, dass die Kontaktwinkel noch größer werden und somit die Benetzbarkeit noch weiter abnimmt. Das Einschließen des Gases wird dabei auch als einer der möglichen Gründe für die Entstehung von Nanobubbles angesehen (siehe Kapitel 2.4.1).

Sowohl Fall a) als auch b) verdeutlichen weiterhin dein Einfluss der Rauheit. Sie erhöht die effektiv von der Flüssigkeit zu benetzende Feststoffoberfläche und ändert somit die

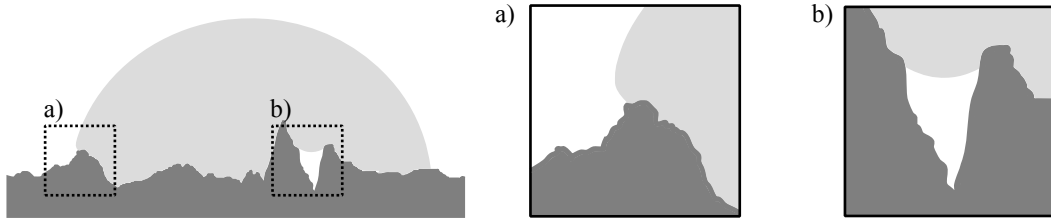


Abbildung 2.2.5: Schematische Darstellung der möglichen Einflüsse auf das Benetzungsverhalten; a) zeigt den Fall einer scharfen Kante, an dem die Kontaktlinie festhängt; b) verdeutlicht den Einschluss einer Gasphase durch Poren

Flächenverhältnisse der drei Phasen. Streng genommen ist somit die YOUNG-Gleichung nicht mehr anwendbar.

Bezieht man die Änderung der Flächenverhältnisse durch Oberflächenrauheit in die Herleitung der YOUNG-Gleichung mit ein, erhält man das 1936 von WENZEL veröffentlichte Modell (zur Herleitung siehe Anhang A.2) [179].

$$\cos \theta_{\text{eff}} = A_{\text{eff}} \cos \theta \quad (2.2.33)$$

Dabei sind θ_{eff} der sich auf einer realen Oberfläche ausbildende Kontaktwinkel und A_{eff} das Verhältnis der effektiven Oberfläche zur geometrischen Oberfläche. Daraus folgt, dass A_{eff} auf realen Oberflächen immer größer als eins ist. Somit werden gut benetzende Flächen durch Rauheit noch besser benetzt und umgekehrt. Dabei ist zu beachten, dass die Grenzen $-1 \leq \cos \theta_{\text{eff}} \leq 1$ von Gleichung (2.2.33) eingehalten werden müssen und diese somit für sehr gut und sehr schlecht benetzende Systeme rein formal nicht genutzt werden kann.

Um den Einfluss einer eingeschlossenen Gasphase in den Feststoffporen berücksichtigen zu können, schlugen CASSIE und BAXTER 1944 vor, dass sich der effektive Kontaktwinkel aus den flächengewichteten Kontaktwinkeln der einzelnen Phasen berechnet [30, 31]. Daraus folgt allgemein:

$$\cos \theta_{\text{eff}} = \sum A_{\text{rel},i} \cos \theta_i . \quad (2.2.34)$$

Dabei ist $A_{\text{rel},i}$ der Flächenanteil der Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit und der Phase i . Für den speziellen Fall von Gaseinschlüssen in einer Feststoffphase s , kann die Gleichung (2.2.34) zu Gleichung (2.2.35) vereinfacht werden:

$$\cos \theta_{\text{eff}} = A_{\text{rel},s} (1 + \cos \theta_s) - 1 \quad (2.2.35)$$

Die dafür getroffene Annahme ist, dass der Kontaktwinkel zwischen der Flüssigkeit und den Gaseinschlüssen 180° beträgt [133, 167]. Da in realen Systemen, wie in Abbildung 2.2.5 dargestellt, immer beide Einflüsse parallel auftreten, sind in der Literatur oftmals Kombinationen beide Modelle zu finden [75, 107, 180]. Weiterhin ist bekannt, dass der Einschluss von Gas in Poren, der sogenannte CASSIE-Zustand, ein metastabiler Zustand ist. Durch externe Krafteinwirkungen kann dieser Zustand in den stabilen WENZEL-Zustand, also ohne Gaseinschluss, überführt werden [26, 142].

2.3 Interpartikuläre Wechselwirkungen

Wechselwirkungen zwischen Partikeln spielen in vielen Prozessen eine wichtige Rolle. Bei Agglomerations- und Dispergierprozessen sind sie sogar die prozessbestimmende Größe. Zwischen zwei Partikeln oder einem Partikel und dem umgebenden Medium wirken stets die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen. Diese werden auch als disperse Wechselwirkung bezeichnet und haben einen direkten Zusammenhang mit den unpolaren Ober- und Grenzflächenenergien (siehe Kapitel 2.3.1.3). Sie ergeben sich durch Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Molekülen auf Grund deren elektrischer Dipolmomente und haben eine kurze Reichweite. Zwischen gleichartigen Feststoffen sind diese dabei stets anziehender Wirkung [151].

Eine höhere Reichweite besitzen im Allgemeinen die elektrostatischen Wechselwirkungen auf Grund von Ladungen an den Partikeloberflächen. In wässriger Umgebung sind Partikel beispielsweise auf Grund von Gitterfehlern, unterschiedlichen Lösungsgleichgewichten der Atome oder Adsorptionsschichten geladen. Dabei sind gleichartige Partikel auch gleichsinnig geladen und stoßen sich daher ab. Die Überlagerung der anziehende VAN DER WAALS-Wechselwirkung mit den abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungen wird als DLVO-Theorie (nach DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY und OVERBEEK [40, 170]) bezeichnet und dient beispielsweise der Beschreibung stabiler kolloidaler Systeme [46]. Allerdings haben die Messungen im Rasterkraftmikroskop gezeigt, dass keine merkbaren elektrostatischen Wechselwirkungen in den untersuchten Systemen auftreten. Voruntersuchungen zur testweisen Bestimmung des ζ -Potentials, welches direkt mit den elektrostatischen Wechselwirkungen korreliert, lassen ebenfalls keine Rückschlüsse auf signifikante elektrostatische Wechselwirkungen zu [83].

Eine Weiterentwicklung der DLVO-Theorie stellt die erweiterte DLVO-Theorie - kurz XDLVO-Theorie - dar. Dabei werden den dispersen und elektrostatischen Wechselwirkungen in wässriger Umgebung zusätzlich polare Wechselwirkungen überlagert. Diese

beschreiben den hydrophilen oder hydrophoben Charakter der interpartikulären Wechselwirkungen und können sowohl abstoßender als auch anziehender Natur sein. Sie entstehen nach VAN OSS in Wasser beispielsweise durch die Ausrichtung der stark polaren Moleküle an den Feststoffoberflächen [129, 130].

Eine weitere Art von Wechselwirkungen stellen Kapillarbrücken dar. Sie entstehen, wenn sich zwischen zwei Partikeln eine Brücke durch ein benetzendes Fluid bildet. Klassischer Weise wird die entstehende Kraft dabei hauptsächlich auf den Unterdruck innerhalb der Brücke zurückgeführt [27, 139, 146]. Kapillare Wechselwirkungen wirken im Allgemeinen um ein Vielfaches stärker als die zuvor genannten Wechselwirkungsarten.

In den folgenden Abschnitten werden die theoretischen Grundlagen der einzelnen Wechselwirkungsmechanismen erläutert. Dabei wird speziell auf die dispersen und polaren sowie kapillaren Wechselwirkungen eingegangen. Per definitionem sind dabei im Folgenden negative Kräfte als anziehende Kräfte anzusehen.

2.3.1 Van der Waals-Wechselwirkungen

Auf Grund von Abweichungen des Verhaltens realer Gase von der idealen Gasgleichung postulierte VAN DER WAALS 1873 in seiner Dissertation anziehende Kräfte zwischen den Gasmolekülen [174]⁴. Der theoretische Nachweis dieser Kräfte gelang erst ca. 50 Jahre später durch Arbeiten von KEESOM, DEBYE und LONDON [37, 97, 118].

2.3.1.1 Herleitung der van der Waals-Wechselwirkungen

Grundlage der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen sind die elektrostatischen COULOMB-Wechselwirkungen zwischen zwei elektrischen Ladungen Q_1 und Q_2 . Die Wechselwirkungsenergie W_{Cou} berechnet sich mit:

$$W_{\text{Cou}} = \frac{Q_1 Q_2}{4 \pi \epsilon a}, \quad (2.3.1)$$

dabei ist a der Abstand der beiden Punktladungen und ϵ die dielektrische Leitfähigkeit des umgebenden Mediums. Im Falle der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen wirken elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen zwei permanenten Dipolen, einem permanenten und einem induziertem Dipol sowie zwischen zwei induzierten Dipolen [28, 151].

Im Falle zweier frei beweglicher Dipole herrscht ein Wechselspiel zweier Potentiale. Zum einen sind die Dipole versucht, sich so auszurichten, dass sie sich mit entgegengesetzter

⁴zitiert aus [171]

Ladung gegenüberstehen. Dagegen wirkt die thermische Energie, die diesen Ordnungszustand aufheben will. Im Mittel ergibt sich aus der Konkurrenz der beiden Mechanismen ein anziehendes Potential, auch KEESOM-Potential genannt [97]:

$$W = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3 (4 \pi \epsilon)^2 k_B T a^6} = -\frac{C_{\text{KEESOM}}}{a^6} \quad (2.3.2)$$

Dabei sind μ_i das Dipolmoment der beiden beteiligten Dipole, k_B die BOLTZMANN-Konstante und T die absolute Temperatur.

Nähert sich ein Dipol einem ungeladenen Molekül oder Atom an, geschieht in diesem eine Verschiebung der Ladungen. Dadurch wird auch in diesem ein elektrisches Dipolmoment induziert und es entsteht ein anziehendes Potential, auch DEBYE-Potential genannt [37]. Es berechnet sich nach:

$$W = -\frac{\mu^2 \alpha}{(4 \pi \epsilon)^2 a^6} = -\frac{C_{\text{DEBYE}}}{a^6} \quad (2.3.3)$$

wobei α die Polarisierbarkeit des unpolaren Atoms oder Moleküls ist.

Auch zwischen zwei unpolaren Atomen oder Molekülen existieren Wechselwirkungen. Um den positiv geladenen Atomkern kreisen die Elektronen mit einer Frequenz von $10^{15} - 10^{16}$ Hz. Das Atom an sich ist damit zu jedem Zeitpunkt polarisiert, nur die Richtung der Polarität ändert sich in der Frequenz der Elektronenbewegung. Bei der Annäherung zweier nicht polarer Atome oder Moleküle beeinflussen sich diese dann gegenseitig. Dabei haben anziehende Wechselwirkungen eine höhere Wahrscheinlichkeit als abstoßende und es entsteht im Mittel ein anziehendes Potential, auch LONDON-Potential genannt [118]. Näherungsweise lässt sich das Potential mit

$$W = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4 \pi \epsilon)^2 a^6} \frac{h f_{e,1} f_{e,2}}{f_{e,1} + f_{e,2}} = -\frac{C_{\text{LONDON}}}{a^6} \quad (2.3.4)$$

beschreiben, wobei $h \cdot f_{e,i}$ der Ionisierungsenergie der beteiligten Atome oder Moleküle entspricht.

Die vollständigen VAN DER WAALS-Wechselwirkungen zweier Moleküle oder Atome ergeben sich aus der Summe der durch Gleichung (2.3.2) bis (2.3.4) beschriebenen Potentiale. Somit gilt:

$$W_{\text{VDW,AB}} = -\frac{C_{\text{KEESOM,AB}}}{a^6} - \frac{C_{\text{DEBYE,AB}}}{a^6} - \frac{C_{\text{LONDON,AB}}}{a^6} = -\frac{C_{\text{VDW,AB}}}{a^6} \quad (2.3.5)$$

$C_{\text{vdW},AB}$ beinhaltet damit alle stofflichen Parameter für die Wechselwirkungen zwischen den beiden Atomen oder Molekülen der Phasen A und B. Mit der Ausnahme von Wasser dominiert dabei im Allgemeinen der Beitrag durch das LONDON-Potential [26].

Um von der Interaktion zweier Moleküle oder Atome auf die Wechselwirkung zwischen zwei makroskopischen Körpern schließen zu können, schlug HAMAKER die paarweise Aufsummierung der einzelnen Interaktionen vor [70]. Dabei wurde die Annahme getroffen, dass sich die einzelnen Interaktionen nicht gegenseitig beeinflussen. Für ein Molekül A, das mit einer halbumendlich ausgedehnten Ebene B, wie in Abbildung 2.3.1 dargestellt, interagiert, lässt sich daher folgende Gleichung aufstellen:

$$W_{\text{vdW}}^{\text{Mol}} = -C_{\text{vdW},AB} \tau_B \iiint \frac{1}{a'^6} dV_B = -C_{\text{vdW},AB} \tau_B \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{r \, d\phi \, dr \, dx}{a'^6} \quad (2.3.6)$$

Dabei ist τ_B die Teilchendichte innerhalb von Phase B. Diese wird, um die Berechnung zu vereinfachen, in alle Raumrichtungen als homogen angesehen. Wie im Anhang A.3 dargestellt, erhält man Gleichung (2.3.7) nach dem Lösen des Integrals:

$$W_{\text{vdW}}^{\text{Mol}} = -\frac{C_{\text{vdW},AB} \tau_B \pi}{6 a^3} \quad (2.3.7)$$

Um die Interaktion zwischen zwei halbumendlichen Ebenen berechnen zu können, kann Gleichung (2.3.7) über alle Moleküle oder Atome der Phase A integriert werden:

$$W_{\text{vdW}}^{\parallel} = W_{\text{vdW}}^{\text{Mol}} \tau_A \, dV_A = -\frac{C_{\text{vdW},AB} \tau_A \tau_B \pi}{6} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{r \, d\phi \, dr \, dx}{a'^3} \quad (2.3.8)$$

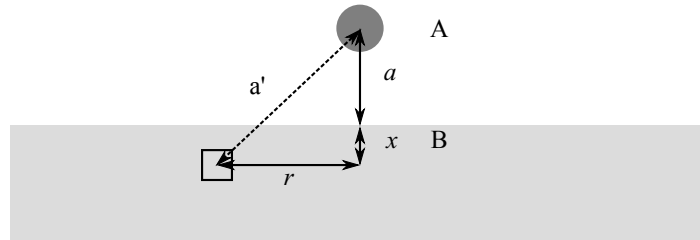


Abbildung 2.3.1: Skizze zur Berechnung der VAN DER WAALS-Kraft zwischen einem Molekül A und einer halbumendlich ausgedehnten Ebene B mit dem Abstand a

Tabelle 2.3.1: Formeln zur Berechnung der VAN DER WAALS-Energien und -Kräfte für die Fälle Platte/Platte, Kugel/Platte und Kugel/Kugel; die beiden letzten Fälle sind dabei nur gültig, wenn $a \ll r_i$ [26, 151]

Fall	Energie	Kraft
Platte/Platte	$\frac{W_{\text{vdW}}^{\parallel}}{A} = -\frac{C_H}{12 \pi a^2}$ (2.3.12)	$\frac{F_{\text{vdW}}^{\parallel}}{A} = -\frac{C_H}{6 \pi a^3}$ (2.3.13)
Kugel/Platte	$W_{\text{vdW}}^{\text{ol}} = -\frac{C_H r_P}{6 a}$ (2.3.14)	$F_{\text{vdW}}^{\text{ol}} = -\frac{C_H r_P}{6 a^2}$ (2.3.15)
Kugel/Kugel	$W_{\text{vdW}}^{\text{oo}} = -\frac{C_H r_P^*}{12 a}$ (2.3.16)	$F_{\text{vdW}}^{\text{oo}} = -\frac{C_H r_P^*}{12 a^2}$ (2.3.17)

Nach der Integration erhält man für die spezifische Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Platten $w_{\text{vdW}}^{\parallel}$:

$$w_{\text{vdW}}^{\parallel} = \frac{W_{\text{vdW}}^{\parallel}}{A} = -\frac{C_H}{12 \pi a^2} \quad \text{mit} \quad (2.3.9)$$

$$C_H = C_{\text{vdW,AB}} \tau_A \tau_B \pi^2 \quad (2.3.10)$$

Dabei ist C_H die HAMAKER-Konstante und beinhaltet alle Stoffparameter der interagierenden Phasen [26]. Die gleichen Herleitungen über die Volumen der interagierenden Phasen sind auch für beliebig andere Geometrien möglich. Tabelle 2.3.1 zeigt die Interaktionsenergien und die daraus resultierenden Kräfte für die Fälle Platte/Platte, Platte/Kugel und Kugel/Kugel. Bei unterschiedlich großen Kugeln gilt dabei nach DERJAGUIN für den mittleren Radius [39]:

$$r_P^* = \frac{2 r_{P,1} r_{P,2}}{r_{P,1} + r_{P,2}} \quad (2.3.11)$$

Die Kraft ist dabei als negative örtliche Ableitung der Energie definiert:

$$F = -\frac{dW}{da} \quad (2.3.18)$$

Die von HAMAKER eingeführte Methode, die Wechselwirkungen paarweise über das Volumen zu integrieren, kann bei schwierigen Geometrien zu sehr komplizierten Formeln führen. Um dies zu umgehen, veröffentlichte DERJAGUIN 1941 eine Methode, bei der nur die interagierenden Oberflächen, wie in Abbildung 2.3.2 dargestellt, beschrieben werden müssen und nicht das komplette Volumen der Körper [40]. Diese als DERJAGUIN-Approximation

bekannte Methode beruht auf der Herleitung der VAN DER WAALS-Kräfte zwischen zwei parallelen Platten (siehe Gleichung (2.3.9)). Jedem Abstand a_i wird dabei eine Fläche A_i zugeordnet. Die gesamte Wechselwirkung ergibt sich dann aus der Summe der einzelnen Flächen wie in Gleichung (2.3.19) dargestellt:

$$W_{\text{DERJAGUIN}} = \sum w_{\text{VDW}}^{\parallel}(a_i) A_i \quad (2.3.19)$$

In differentieller Schreibweise folgt daraus:

$$W_{\text{DERJAGUIN}} = \int w_{\text{VDW}}^{\parallel}(a) dA \quad (2.3.20)$$

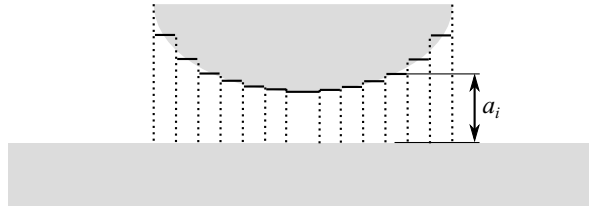


Abbildung 2.3.2: Beschreibung von Wechselwirkungen zwischen zwei beliebigen Körpern durch die Anwendung der DERJAGUIN-Approximation

Die DERJAGUIN-Approximation kann immer dann angewandt werden, wenn die Radien der Feststoffe wesentlich größer sind, als die Reichweite der wirkenden Kräfte. Im Falle von VAN DER WAALS-Kräften ist diese Bedingung für Partikel im Mikrometerbereich stets erfüllt.

Ein völlig anderen Ansatz zur Beschreibung der VAN DER WAALS-Kräfte wurde von LIFSCHITZ veröffentlicht [51, 117]. In diesem werden nicht die einzelnen Interaktionen zwischen den Molekülen betrachtet, sondern die Bulkigenschaften der beteiligten Phasen. Diese sind meist messtechnisch einfacher zugänglich und ermöglichen so die Berechnung von Wechselwirkungen ohne die genauen Moleküleigenschaften kennen zu müssen. So berechnet sich die HAMAKER-Konstante $C_{\text{H},132}$ für zwei Phasen 1 und 2, die von einer dritten Phase getrennt werden mit:

$$C_{\text{H},132} = \frac{3}{4} k_{\text{B}} T \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) + \frac{3}{4} \frac{h}{\pi} \int_{f_0}^{\infty} \left(\frac{\epsilon_1(i f) - \epsilon_3(i f)}{\epsilon_1(i f) + \epsilon_3(i f)} \right) \left(\frac{\epsilon_2(i f) - \epsilon_3(i f)}{\epsilon_2(i f) + \epsilon_3(i f)} \right) df \quad (2.3.21)$$

Dabei steht ϵ_i für die statische dielektrische Leitfähigkeit der Phasen 1, 2 und 3 und $\epsilon_i (i f)$ für den frequenzabhängigen Imaginärteil der dielektrischen Leitfähigkeiten. Die untere Integrationsgrenze ist dabei mit $f_0 = 2 \pi k_B T / h$ festgesetzt. $\epsilon_i (i f)$ kann dabei für elektrische Isolatoren unter bestimmten Annahmen näherungsweise als Funktion des Brechungsindex n_i und der Hauptionisierungsfrequenz f_e dargestellt werden. Als Näherung kann $f_e \approx 3 \cdot 10^{15}$ Hz angenommen werden. Somit kann C_H mit Hilfe der gut zugänglichen Stoffparameter Brechungsindex und dielektrischen Leitfähigkeit ϵ_i der beteiligten Phasen abgeschätzt werden [28, 90]:

$$C_{H,132} \approx \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) + \frac{3 h f_e}{8 \sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2) (n_2^2 - n_3^2)}{\sqrt{n_1^2 + n_3^2} \sqrt{n_2^2 + n_3^2} \left(\sqrt{n_1^2 + n_3^2} + \sqrt{n_2^2 + n_3^2} \right)} \quad (2.3.22)$$

Ein weiterer Vorteil des LIFSHITZ-Ansatzes besteht darin, dass die Interaktion zwischen verschiedenen Phasen direkt berechnet werden kann. Dies erspart die Berechnung der HAMAKER-Konstante für die Interaktion verschiedener Phasen aus den HAMAKER-Konstanten der Reinphasen.

2.3.1.2 Kombinationsregeln für die Hamaker-Konstante

Für die Interaktion zweier Phasen 1 und 2 untereinander kann die gemittelte HAMAKER-Konstante $C_{H,12}$, wie bereits aus den Zustandsgleichungen der Grenzflächenenergien bekannt (Abschnitt 2.2.1), mit Hilfe des geometrischen Mittels berechnet werden:

$$C_{H,12} = \sqrt{C_{H,1} C_{H,2}} \quad (2.3.23)$$

Gleichung (2.3.23) ist dabei streng genommen nur gültig, wenn die Ionisierungsfrequenzen $f_{e,i}$ (siehe Gleichung (2.3.4)) der beiden Stoffe gleich sind und das LONDON-Potential bei beiden interagierenden Atomen oder Molekülen dominant ist [90, 182]. Daher schlug WU für den Fall unterschiedlicher Ionisierungsfrequenzen Gleichung (2.3.24) vor:

$$C_{H,12} = \frac{2 C_{H,1} C_{H,2}}{C_{H,1} + C_{H,2}} \quad (2.3.24)$$

KRUPP wies durch den Vergleich berechneter und gemessener $C_{H,12}$ nach, dass auch für den Fall unterschiedlicher Ionisierungsfrequenzen mit Gleichung (2.3.23) genügend gute

Ergebnisse erzielt werden [106]⁵. Gleichung (2.3.24) hat sich daher in der Literatur nicht durchgesetzt. Ein Problemfall stellt dabei Wasser dar. Auf Grund seiner hohen Polarität wird die HAMAKER-Konstante vom KEESOM-Potential dominiert [28]. Somit ist Gleichung (2.3.23) für die Berechnung gemittelter HAMAKER-Konstanten beim Vorhandensein von Wasser nur eingeschränkt nutzbar.

Für den Fall, dass eine Interaktion zwischen zwei gleichen Phasen 1 durch eine weitere Phase 3 stattfindet, kann die HAMAKER-Konstante $C_{H,131}$ mit folgender Gleichung abgeschätzt werden:

$$C_{H,131} \approx C_{H,1} + C_{H,3} - 2 C_{H,13} \quad (2.3.25)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.3.23) für $C_{H,13}$ folgt [151, 171]:

$$C_{H,131} = C_{H,1} + C_{H,3} - 2 \sqrt{C_{H,1} C_{H,3}} \quad (2.3.26)$$

$$= \left(\sqrt{C_{H,1}} - \sqrt{C_{H,3}} \right)^2 \quad (2.3.27)$$

Die Kombination der beiden Phasen 1 und 2 durch eine weitere Phase 3 kann unter Berücksichtigung des gleichen Ansatzes beschrieben werden [28]:

$$C_{H,132} = \sqrt{C_{H,131} C_{H,232}} \quad (2.3.28)$$

$$= \left(\sqrt{C_{H,1}} - \sqrt{C_{H,3}} \right) \left(\sqrt{C_{H,2}} - \sqrt{C_{H,3}} \right) \quad (2.3.29)$$

Aus Gleichung (2.3.29) lässt sich auch die Bedingung ablesen, bei der die VAN DER WAALS-Kraft repulsiv wirkt. Dies geschieht, wenn $C_{H,3}$ zwischen den Werten der Phasen 1 und 2 liegt. In diesem Fall wird einer der beiden Faktoren und somit auch $C_{H,132}$ negativ, was einer repulsiven Wechselwirkung entspricht.

Ähnlich der Zustandsgleichungen für die Beschreibung der Grenzflächenenergien wurden für die Berechnung der HAMAKER-Konstanten zwischen verschiedenen Phasen noch weitere Gleichungen entwickelt. Erwähnt sei an dieser Stelle die von BARGEMAN und VAN VOORST VADER entwickelten Gleichungen [9]. Für $C_{H,131}$ gilt:

$$C_{H,131} = \frac{\left(\sqrt{C_{H,1}} - \sqrt{C_{H,3}} \right)^2}{1 - 2,5 \cdot 10^{18} \sqrt{C_{H,1} C_{H,3}}} \quad (2.3.30)$$

⁵zitiert aus [171]

Auf der gleichen Basis ergibt sich für $C_{H,132}$:

$$C_{H,132} = \frac{(\sqrt{C_{H,1}} - \sqrt{C_{H,3}}) (\sqrt{C_{H,2}} - \sqrt{C_{H,3}})}{2,5 \cdot 10^{18} \sqrt{C_{H,3}} (\sqrt{C_{H,1}} - \sqrt{C_{H,2}})} \ln \left(\frac{1 - 2,5 \cdot 10^{18} \sqrt{C_{H,2} C_{H,3}}}{1 - 2,5 \cdot 10^{18} \sqrt{C_{H,1} C_{H,3}}} \right) \quad (2.3.31)$$

Auch die Ergebnisse von Gleichung (2.3.30) und (2.3.31) sollten nur als Näherung angesehen werden. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass der Faktor $2,5 \cdot 10^{18}$ durch die Anpassung des Modells an das Referenzsystem Gold in Wasser ermittelt wurde und eine Übertragbarkeit auf andere Systeme nicht unbedingt möglich ist.

2.3.1.3 Zusammenhang zwischen van der Waals-Wechselwirkungen und Oberflächenenergie

Eine recht einfache Bestimmung der HAMAKER-Konstante für Reinphasen ergibt sich aus dem Zusammenhang zwischen dieser und der Oberflächenenergie des gleichen Stoffes. Grundlage dafür sind Gleichung (2.3.9), welche die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Platten beschreibt, sowie Gleichung (2.2.2) für den Zusammenhang zwischen der Kohäsionsenergie und der Oberflächenenergie. Trennt man, wie in Abbildung 2.3.3 dargestellt, ein Kristallgitter vom Abstand a_0 auf einen unendlichen Abstand a_∞ , kann die VAN DER WAALS-Energie mit der Kohäsionsenergie gleichgesetzt werden. Zu beachten ist dabei, dass nur der disperse, also unpolare Anteil der Oberflächenenergie zur Berechnung der HAMAKER-Konstante genutzt werden darf, da nur dieser auf die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Daraus folgt:

$$C_{H,i} = 24 \pi a_0^2 \gamma_i^d \quad (2.3.32)$$

Der Abstand a_0 ist dabei der Abstand zwischen den Atomen im Kristallgitter. VISSER gibt für nicht organische Materialien einen Abstand von $a_0 = 0,4$ nm an. Für Wasser und organische Substanzen werden 0,43 nm bzw. 0,46 nm angenommen [171]. Dem hingegen schlägt ISRAELACHVILI einen Wert von 0,165 nm vor, da mit diesem Wert eine gute Übereinstimmung mit Messwerten erzielt werden konnte [90]. Nach VAN OSS beträgt der Abstand für alle Systeme $a_0 = 0,157$ nm [130].

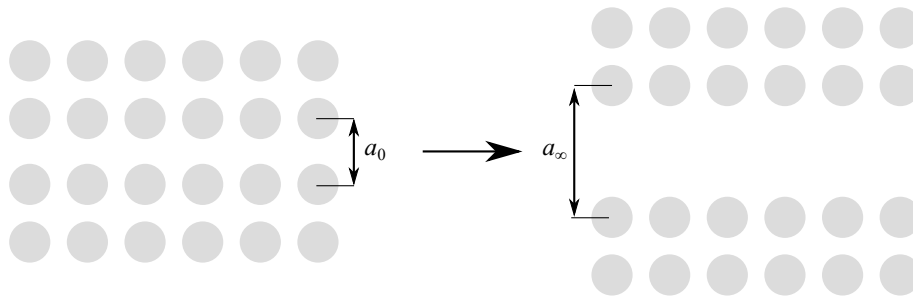


Abbildung 2.3.3: Gedankenexperiment zur Verdeutlichung des Zusammenhangs zwischen der VAN DER WAALS-Energie und der Oberflächenenergie nach [12, 28]. Die zur Erzeugung der neuen Oberflächen durch das Teilen der Kristallstruktur benötigte Energie entspricht der VAN DER WAALS-Energie.

2.3.1.4 Einfluss der Oberflächenrauheit

Es hat sich in der Praxis gezeigt, dass die Haftkräfte zwischen technischen Oberflächen immer einer Verteilung unterliegen und um Größenordnungen kleiner sind als mit idealen Geometrien vorausgesagt. Dies liegt hauptsächlich an der nano- und mikroskaligen Oberflächenrauheiten der interagierenden Feststoffe [57, 65, 76, 77, 110, 196].

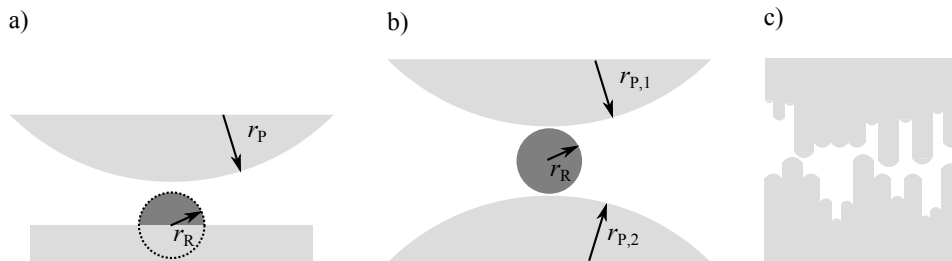


Abbildung 2.3.4: Modelle zur Beschreibung der VAN DER WAALS-Wechselwirkung zwischen rauen Oberflächen; a) RUMPF-Ansatz, bei dem die Rauheit durch eine Halbkugel simuliert wird [149]; b) Sandwich-Modell, bei dem die Rauheit durch ein kleines Partikel zwischen den eigentlichen Interaktionspartner erzeugt wird [183]; c) Balken-Modell, bei dem die rauen Oberflächen durch zufällig verteilte Balken dargestellt wird [138].

Eines der ersten Modelle, dass die Oberflächenrauheit bei der Berechnung von VAN DER WAALS-Wechselwirkungen zwischen einem kugelförmigen Partikel und einer Platte berücksichtigte, wurde 1974 von RUMPF veröffentlicht [149]. Wie in Abbildung 2.3.4 a) zu sehen, wird die Rauheit dabei durch eine konzentrisch zum Kontaktpunkt hinzugefügte Halbkugel modelliert. Dadurch wird der Abstand zwischen Partikel und Platte vergrößert.

Die Haftkraft ergibt sich dann aus der Kraft zwischen dem Partikel und der Platte, sowie dem Partikel und dem Rauheitspartikel:

$$F_{\text{vdW}} = \frac{C_{\text{H}}}{6 a^2} \left(\frac{r_{\text{P}} r_{\text{R}}}{r_{\text{P}} + r_{\text{R}}} + \frac{r_{\text{P}}}{\left(1 + \frac{r_{\text{R}}}{a}\right)^2} \right) \quad (2.3.33)$$

Der linke Summand in der Klammer in Gleichung (2.3.33) steht für die Interaktion zwischen dem Partikel und der Rauheit, der rechte für die Kugel/Platte Wechselwirkung. Für den Fall sehr kleiner Rauheiten $r_{\text{R}} \ll r_{\text{P}}$ ist der linke Summand vernachlässigbar und die Haftkraft wird nur durch den erhöhten Abstand zwischen Partikel und Platte herabgesetzt. Bei größer werdender Rauheit wird die Haftkraft maßgeblich durch die Interaktion zwischen der Rauheit und dem Partikel bestimmt und die Interaktion zwischen dem Partikel und der Platte kann vernachlässigt werden [88].

Da Topographieuntersuchungen gezeigt haben, dass Rauheiten eher durch flache Kugelsegmente, als durch Halbkugeln beschrieben werden können, wurde das Haftkraftmodell von RUMPF in diese Richtung weiterentwickelt [82]. Um die Abmaße der Rauheit mit gut zu bestimmenden Kennwerten verknüpfen zu können, veröffentlichten RABINOVICH et al. eine Weiterentwicklung des RUMPF-Modells, bei dem die Rauheit durch den *rms*-Kennwert (siehe Kapitel 2.1.2) dargestellt wird [144, 145]:

$$F_{\text{vdW}} = \frac{C_{\text{H}} r_{\text{P}}}{6 a^2} \left(\frac{1}{1 + \frac{r_{\text{P}}}{1,48 \text{ rms}}} + \frac{1}{\left(1 + \frac{1,48 \text{ rms}}{a}\right)^2} \right) \quad (2.3.34)$$

Eine Einschränkung des RABINOVICH-Modells besteht darin, dass es auf Grund von geometrischen Annahmen bei der Herleitung nur für nanoskalige Rauheiten gültig ist. Innerhalb dieser Einschränkung liefert das Modell im Vergleich zum Rumpf-Modell gute Ergebnisse [110].

Das in Abbildung 2.3.4 b) dargestellte Modell bildet die Rauheit durch kleine Partikel konzentrisch zwischen den eigentlichen Partikeln ab und wird daher auch Sandwich-Modell genannt [183]. Die Haftkraft ergibt sich dann aus der Summe der Kraft zwischen den beiden Hauptpartikeln und der Interaktion zwischen dem Rauheitspartikel und den Hauptpartikeln. Nach XIE folgt für die VAN DER WAALS-Kraft:

$$F_{\text{vdW}} = \frac{C_{\text{H}} r_{\text{P}}^*}{12 (a + 2 r_{\text{R}})^2} + \frac{c_{\text{H}} (r_{\text{R},1}^* + r_{\text{R},2}^*)}{12 a^2}, \quad (2.3.35)$$

wobei $r_{R,i}^*$ der mittlere Radius nach Gleichung (2.3.11) zwischen der Rauheit und dem Partikel i ist. Für das Modell muss die Annahmen getroffen werden, dass sich das Rauheitspartikel im gleichen Abstand a von den beiden Hauptpartikeln befindet. Das Modell ist dann sinnvoll, wenn man beispielsweise den Einfluss von Fließhilfsmitteln beschreiben will.

Ein komplett anderer Ansatz wird durch das in Abbildung 2.3.4 c) gezeigte Modell verfolgt. Das von PARSONS et al. veröffentlichte Modell geht von einer zufälligen Verteilung des Höhenprofils aus und bestimmt die wirkende Kraft durch die Gewichtung aller möglichen Abstände zwischen den Oberflächen. Weiterhin kann mit dem Modell die HERTZsche Abplattung zwischen den einzelnen Balken mit einbezogen werden [138]. Weitere Modelle, die zur Berücksichtigung von Rauheit mehrere Kontaktstellen modellieren, können in der Literatur gefunden werden (siehe Review von PROKOPOVICH et al. [141]). Ebenfalls verfügbar sind Modellansätze auf atomarer Ebene, bei denen die Rauheiten mit Hilfe von porösen Oberflächen und Fehlstellen im Atomgitter beschrieben werden [68, 69].

Mit den gezeigten Modellen ist es meist möglich, die Größenordnung sowie den Einfluss unterschiedlicher Rauheiten auf die Haftkräfte vorherzusagen. Zur Beschreibung von Haftkraftverteilungen, wie sie in realen Prozessen auftreten, sind sie jedoch nicht imstande. Einen numerischen Ansatz zur Berechnung von Verteilungen veröffentlichten YOU und WAN. Dabei wird allerdings eine Verteilung der *rms*-Rauheit benötigt [187, 188]. Da sich die *rms*-Rauheit aus der Höhenverteilung der zu untersuchenden Oberfläche ergibt, ist diese ein Kennwert dieser Verteilung und somit ein Kennwert der Oberfläche und sollte nicht breit verteilt sein.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass in der Literatur bis jetzt kein Modell gefunden werden kann, mit dem eine einfache Berechnung von Haftkraftverteilungen auf Grundlage eindeutiger Rauheitskennwerte möglich ist. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit im Kapitel 5.1 ein neuer Ansatz zur Berechnung von Haftkraftverteilungen vorgestellt.

2.3.1.5 Einfluss von Adsorptionsschichten

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Adhäsionskräfte sind Adsorptionsschichten auf den Feststoffoberflächen. Diese entstehen unter Umgebungsbedingungen beispielsweise durch die Adsorption von Wasser aus der Umgebungsluft auf den Feststoffoberflächen und sind nur schwer zu vermeiden. Dies tritt besonders stark bei hydrophilen Oberflächen auf, da diese wasseranziehend wirken [87]. In flüssiger Umgebung entstehen Adsorptionsschichten

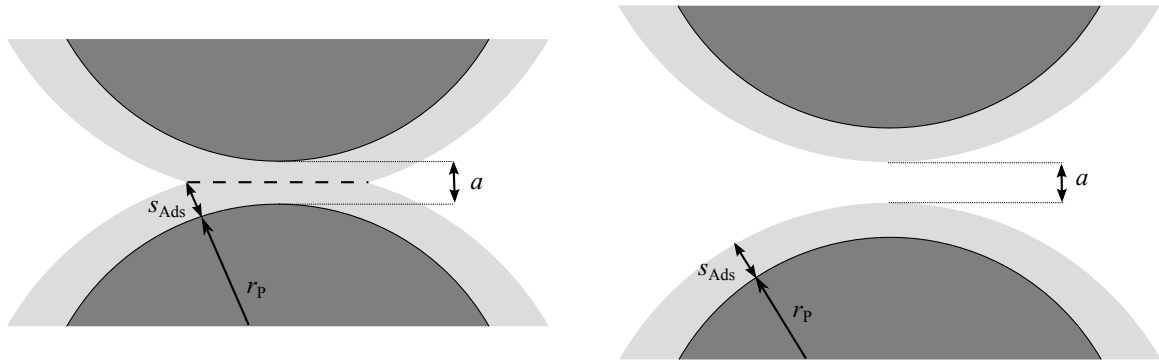


Abbildung 2.3.5: Modellvorstellungen für den Einfluss von Adsorptionsschichten (hellgrau) auf die Haftkraft; links: Überlappung der Adsorptionsschichten ohne Ausbildung einer Kapillarbrücke [101]; rechts: keine Berührung der Adsorptionsschichten [91, 125]

hingegen hauptsächlich durch Verunreinigungen in der Flüssigkeit und selektiver Anlagerung. In der Literatur wurden verschiedene Modelle entwickelt, die den Einfluss von Adsorptionsschichten auf die VAN DER WAALS-Kraft beschreiben. Voraussetzung für die Anwendung der Modelle ist, dass die Partikel von Adsorptionsschichten bedeckt sind und sich noch keine Kapillarbrücke auf Grund von Kapillarkondensation gebildet hat (siehe Kapitel 2.3.3). Als Grenzwert für Messungen in trockener Umgebung gilt dabei ein Verhältnis von Dampfdruck zu Sattdampfdruck von $p_D/p_{SD} < 0,4 \dots 0,8$, um Kapillarbrücken zu vermeiden [141, 154].

Für den Fall, dass sich die Adsorptionsschichten überlappen, entwickelte KÖHLER die in Abbildung 2.3.5 links skizzierte Modellvorstellung [101]. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Haftkraft hauptsächlich durch die Bindung zwischen den Adsorptionsschichten hervorgerufen wird und die VAN DER WAALS-Kräfte vernachlässigt werden können. Die Interaktionsfläche der beiden Adsorptionsschichten berechnet sich dabei unter der Voraussetzung, dass beide Partikel gleich groß sind und gleich dicke Adsorptionsschichten haben mit Gleichung (2.3.36):

$$A_{\text{Ads}} = \pi \left(s_{\text{Ads}}^2 + 2 r_P s_{\text{Ads}} - a r_P - \frac{a^2}{4} \right) \quad (2.3.36)$$

Unter der Voraussetzung, dass der Partikelabstand a und die Dicke der Adsorptionsschicht s_{Ads} sehr viel kleiner als der Partikelradius sind ($a \ll r_P$ und $s_{\text{abs}} \ll r_P$), kann Gleichung (2.3.36) näherungsweise zu Gleichung (2.3.37) vereinfacht werden:

$$A_{\text{Ads}} \approx \pi r_P (2 s_{\text{Ads}} - a r_P) \quad (2.3.37)$$

Die daraus resultierende Kraft kann anschließend mit Hilfe von Gleichung (2.3.38) beschrieben werden:

$$F_{\text{Ads}} = \sigma_{\text{Ads}} A_{\text{Ads}} \quad (2.3.38)$$

Dabei ist σ_{Ads} die mögliche Zugspannung zwischen den überlappenden Adsorptionsschichten, die typischerweise im Bereich von ca. $\sigma_{\text{Abs}} = 10$ MPa liegt [101, 153].

Das in Abbildung 2.3.5 rechts dargestellt Modell beschreibt den Einfluss der Adsorptionsschicht auf die Haftkraft, solange sich die Adsorptionsschichten nicht berühren. Es beruht dabei auf der Berechnung einer effektiven HAMAKER-Konstante. Für den Fall zweier paralleler Platten mit einer Adsorptionsschicht ergibt sich [91, 125]:

$$\frac{F_{\text{Ads}}}{A} = \frac{1}{6 \pi} \left(\frac{C_{\text{H},232}}{a^3} - \frac{2 C_{\text{H},123}}{(a + s_{\text{Ads}})^3} + \frac{C_{\text{H},121}}{(a + 2 s_{\text{Ads}})^3} \right) \quad (2.3.39)$$

Dabei stehen die Indizes 1 für die Feststoffphase, 2 für die Adsorptionsschicht und 3 für die Phase zwischen den Adsorptionsschichten. Aus Gleichung (2.3.39) geht hervor, dass bei sehr geringen Abständen die Kraft zwischen den beiden Adsorptionsschichten bestimmend ist und bei großen Abständen die Wechselwirkung zwischen den Feststoffphasen maßgebend ist.

2.3.2 Polare Wechselwirkungen

In polaren Flüssigkeiten, speziell in Wasser, treten Kräfte auf, die mit Hilfe der klassischen DLVO-Theorie nicht beschreibbar sind. Sie können sowohl anziehende als auch abstoßende Wirkungen aufweisen [90].

2.3.2.1 Mögliche Herkunft polarer Wechselwirkungen

Im Falle von abstoßenden Wechselwirkungen mit sehr kurzer Reichweite (< 1 nm) spricht man meist vom Effekt der Hydratation. Dabei könne sich vor allem bei hydrophilen Oberflächen Wassermoleküle unter Freiwerden von Energie um die Feststoffoberflächen strukturieren. Um anschließend Kontakt zwischen zwei interagierenden Feststoffen herstellen zu können, müssen die Wassermoleküle wieder verdrängt werden. Die dafür notwendige Energie zeigt sich an der abstoßend wirkenden Kraft [92]. Weitreichende repulsive Wechselwirkungen können hingegen durch den osmotische Druck erklärt werden. Dieser entsteht, wenn sich zwei Hydrathüllen annähern, in denen Ionen elektrostatisch gefangen sind [93].

Die Strukturierung von Wasser an der Grenzfläche kann neben repulsiven auch zu anziehenden Kräften mit kurzen Reichweiten führen. In diesem Fall ist die Strukturierung von Wasser an der Grenzfläche energetisch ungünstiger als die Wechselwirkung der Wassermoleküle untereinander. Durch das Zusammenführen der beiden Feststoffoberflächen wird die Strukturierung unter der Freigabe von Energie aufgelöst und es entsteht eine anziehende Wirkung. Neben den Kräften mit kurzer Reichweite können auch Kräfte mit Reichweiten von über 100 nm auftreten. Eine mögliche Erklärung für diese langen Reichweiten ist die Bildung von gasgefüllten Kapillaren zwischen den beiden hydrophoben Oberflächen aufgrund von kleinen Gasblasen auf den Feststoffoberflächen (siehe Kapitel 2.4 und 4.2.2) [74].

Eine andere Möglichkeit wird in ionisierten Wassermolekülen im Zusammenhang mit den GROTTHUSS-Mechanismus gesehen. Dabei werden die Protonen nicht durch das Wasser transportiert, sondern „springen“ von Molekül zu Molekül durch Bindungsänderung. Dadurch erhöht sich die Geschwindigkeit der Protonenübertragung erheblich, wodurch die Leitfähigkeit deutlich erhöht wird. Dies wiederum hat nach HAMMER einen verstärkenden Effekt auf die VAN DER WAALS-Kräfte [71, 90]. Somit wären die erhöhten Wechselwirkungen nur auf eine Erhöhung der VAN DER WAALS-Kräfte zurückzuführen.

Die beschriebenen Möglichkeiten sind einige, die in der Literatur zu finden sind. Während die Strukturierung von Wasser als Grund der sehr kurzreichweitigen Kräfte allgemein akzeptiert wird, stehen die Mechanismen für die Kräfte mit hoher Reichweite weiterhin unter starker Diskussion [26, 34, 71, 90, 92, 93].

2.3.2.2 Berechnung polarer Wechselwirkungen

Da hydrophile oder hydrophobe Wechselwirkungen auf Grund mehrerer Mechanismen entstehen können, gibt es keinen allgemein gültigen Ansatz zur Berechnung dieser Wechselwirkungen. Eine empirische Beschreibung der gemessenen Kräfte als Funktion des Abstandes a erfolgt in der Literatur typischerweise mit einer Überlagerung zweier exponentieller Funktionen:

$$F = -c_1 \exp\left(-\frac{a}{\lambda_1}\right) - c_2 \exp\left(-\frac{a}{\lambda_2}\right) \quad (2.3.40)$$

Dabei stehen c_1 , c_2 , sowie λ_1 und λ_2 als Anpassungsparameter zur Verfügung. Die ersten legen dabei die Stärke der Wechselwirkung fest, während die zweiten die Reichweite angeben [90].

Für die Wechselwirkungen, die nur auf Grund der Strukturierung von Wassermolekülen entstehen, entwickelte VAN OSS eine Berechnungsmöglichkeit. Er leitet dafür die Wechselwirkungen aus den polaren Anteilen der Oberflächenenergien ab (siehe Kapitel 2.2). Grundlagen für die Berechnung sind experimentelle Arbeiten von PARSEGAN [115], die folgende ebenfalls exponentielle Funktion für die Beschreibung der Kraft durch Strukturierung ergaben:

$$F = -F_0 \exp\left(-\frac{a}{\lambda}\right) \quad (2.3.41)$$

Dabei ist F_0 die Kraft im Kontakt und λ die stoffabhängige Reichweite, welche ungefähr der molekularen Ausdehnung der umgebenden Flüssigkeit entspricht. Wenn die Moleküle wie im Falle von Wasser Cluster bilden, entspricht die Reichweite jedoch ungefähr der mittleren Clustergröße. Bei Wasser entspricht dies einem Wert von ca. 0,7 nm [129]. Für andere Flüssigkeiten konnten in der Literatur keine Angaben zur Reichweite der Strukturbildung gefunden werden. Prinzipiell sollten für λ Werte im Bereich der einfachen bis vierfachen Molekülgröße liegen.

VAN OSS übernimmt den gleichen funktionellen Zusammenhang für den flächenspezifischen polaren Anteil der Wechselwirkungsenergie $w_{\text{VO}}^{\parallel}$ und erhält somit [129, 131, 132]:

$$w_{\text{VO}}^{\parallel}(a) = w_{\text{VO},0}^{\parallel} \exp\left(-\frac{a - a_0}{\lambda}\right) \quad (2.3.42)$$

a_0 ist dabei der Mindestabstand und wird mit $a_0 = 0,157$ nm angegeben [129]. Die flächenspezifische Wechselwirkungsenergie, welche gleich zweimal der polaren Grenzflächenenergie entspricht (siehe Kapitel 2.2.1), berechnet sich im Falle der Interaktion zweier gleicher Phasen 1 durch Phase 3 mit Gleichung (2.3.49):

$$w_{\text{VO},0}^{\parallel} = 4 \left(\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_3^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_3^+} \right) \quad (2.3.49)$$

Für die Interaktion von Phase 1 und 2 durch Phase 3 gilt Gleichung (2.3.50):

$$w_{\text{VO},0}^{\parallel} = 2 \left(\left(\sqrt{\gamma_1^+} - \sqrt{\gamma_2^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_1^-} - \sqrt{\gamma_2^-} \right) - \left(\sqrt{\gamma_1^+} - \sqrt{\gamma_3^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_1^-} - \sqrt{\gamma_3^-} \right) - \left(\sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_3^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_3^-} \right) \right) \quad (2.3.50)$$

Tabelle 2.3.2: Formeln zur Berechnung der polaren Wechselwirkungsenergien und Kräfte für den Fall Platte/Platte, Kugel/Platte und Kugel/Kugel nach VAN OSS [128, 131, 132]

Fall	Energie	Kraft
Platte/Platte	$\frac{W_{\text{vO}}^{\parallel}}{A} = -w_{\text{vO},0}^{\parallel} \cdot \exp\left(-\frac{a-a_0}{\lambda}\right) \quad (2.3.43)$	$\frac{F_{\text{vO}}^{\parallel}}{A} = -\frac{w_{\text{vO},0}^{\parallel}}{\lambda} \cdot \exp\left(-\frac{a-a_0}{\lambda}\right) \quad (2.3.44)$
Kugel/Platte	$W_{\text{vO}}^{\circ\circ} = -2\pi r_{\text{P}} \lambda w_{\text{vO},0}^{\parallel} \cdot \exp\left(-\frac{a-a_0}{\lambda}\right) \quad (2.3.45)$	$F_{\text{vO}}^{\circ\circ} = -2\pi r_{\text{P}} w_{\text{vO},0}^{\parallel} \cdot \exp\left(-\frac{a-a_0}{\lambda}\right) \quad (2.3.46)$
Kugel/Kugel	$W_{\text{vO}}^{\text{ol}} = -\pi r_{\text{P}}^* \lambda w_{\text{vO},0}^{\parallel} \cdot \exp\left(-\frac{a-a_0}{\lambda}\right) \quad (2.3.47)$	$F_{\text{vO}}^{\text{ol}} = -\pi r_{\text{P}}^* w_{\text{vO},0}^{\parallel} \cdot \exp\left(-\frac{a-a_0}{\lambda}\right) \quad (2.3.48)$

Mit Hilfe der DERJAGUIN-Approximation können aus Gleichung (2.3.42) Funktionen für verschiedene Geometrien hergeleitet werden. Tabelle 2.3.2 zeigt die Wechselwirkungsenergie und -kraft für die Fälle Platte/Platte, Platte/Kugel und Kugel/Kugel.

2.3.2.3 Einfluss von Oberflächenrauheit und Adsorptionsschichten

Analytische Modelle, die ähnlich der Modelle für VAN DER WAALS-Wechselwirkungen den Einfluss der Rauheit auf die polaren Wechselwirkungen vorhersagen, sind bis jetzt in der Literatur nicht zu finden. Einzig Simulationen auf Basis einer numerischen Lösung der DERJAGUIN-Approximation für raue Oberflächen sind bis jetzt veröffentlicht [80]. Dies liegt unter anderem daran, dass die Modellbeschreibung nach VAN OSS noch nicht allgemein bekannt und anerkannt ist. Sie wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch genutzt, weil sie in der Lage ist, die erhalten Ergebnisse zu erklären. Vor allem bei Wasser in Kombination mit dem hydrophoben beschichteten Aluminiumoxid liefert der Ansatz gute Ergebnisse (siehe Kapitel 5.1.4).

Auch ein Modell, welches den Einfluss von Adsorptionsschichten auf die polaren Wechselwirkungen beschreibt, ist in der Literatur nicht zu finden. Die Übertragbarkeit der in Kapitel 2.3.1.5 gezeigten Modelle ist teils möglich. Für den Fall überlappender Adsorptionsschichten kann das vorgeschlagene Modell ebenfalls bei dominierenden polaren Wechselwirkungen genutzt werden, da diese im Vergleich zur kapillaren Zugspannung

vernachlässigt werden können. Für den Fall sich nicht berührender Adsorptionsschichten ist eine Übertragung nicht einfach möglich, da die polaren Wechselwirkungen auf einer Strukturausbildung innerhalb einer Phase beruhen. Somit ist eine Wechselwirkung zwischen zwei sich nicht berührenden Adsorptionsschichten auf Grund von Strukturierung nicht möglich.

2.3.3 Kapillare Haftkräfte

Kapillare Haftkräfte zwischen zwei Feststoffen können entstehen, wenn sich eine Fluidbrücke zwischen den beiden Feststoffen ausbildet. Dazu sind, wie in Abbildung 2.3.6 zu sehen, zwei nicht mischbare fluide Phasen notwendig. In den meisten Anwendungen wird die Brücke durch eine Flüssigkeit gebildet und durch eine Gasphase begrenzt. Der inverse Fall ist bei Systemen anzutreffen, die durch die Flüssigkeit schlecht benetzt werden und somit die Bildung von gasgefüllten Brücken ermöglichen. Kapillare Kräfte sind im Allgemeinen stärker als die im vorhergehenden Kapiteln betrachteten VAN DER WAALS oder polaren Wechselwirkungen und haben daher einen erheblichen Einfluss auf viele Prozesse.

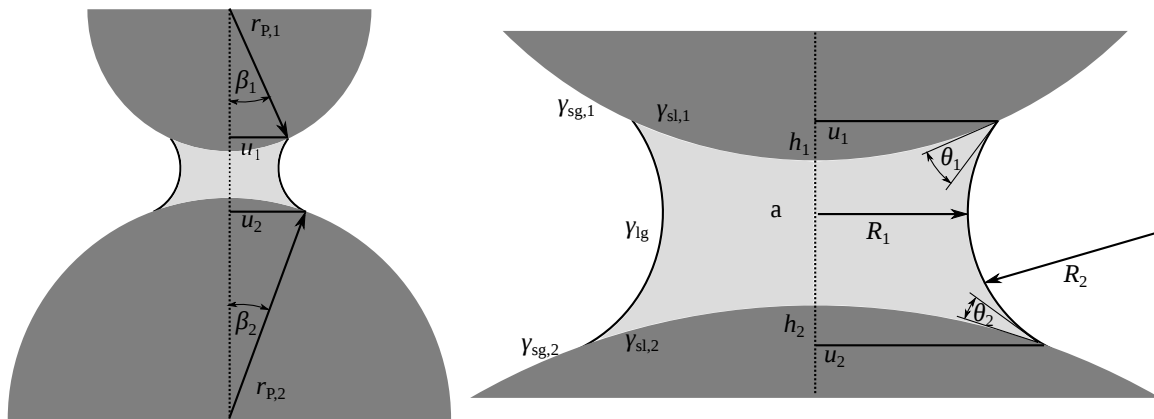


Abbildung 2.3.6: Brückenbildung zwischen zwei Partikeln mit dem Radius r_p , mit den Eintauchwinkel β und Eintauchtiefe h , dem Kontaktwinkel θ und dem Abstand a zueinander

2.3.3.1 Berechnung kapillarer Haftkräfte

Der klassische Ansatz zur Berechnung kapillarer Wechselwirkungen beruht auf einem Kräfteansatz, der sowohl die Randkraft an der Dreiphasenkontaktlinie berücksichtigt, als

auch die Kraft durch den kapillaren Unterdruck innerhalb der Flüssigkeitsbrücke [139, 153]:

$$F_{\text{Kap}} = F_{\text{Rand}} + F_{\Delta p} \quad (2.3.51)$$

Ausgehend von einer Flüssigkeitsbrücke, die von einer Gasphase begrenzt wird, berechnet sich die Randkraft aus der vertikalen Kraftkomponente, die durch die Oberflächenenergie der flüssig/gas Oberfläche entsteht. Nach Abbildung 2.3.6 ergibt sich für die Randkraft am Partikel 1:

$$F_{\text{Rand},1} = 2 \pi u_1 \gamma_{\text{lg}} \sin(\beta_1 + \theta_1) \quad (2.3.52)$$

Die Kraft durch den kapillaren Unterdruck ergibt sich aus der Druckdifferenz Δp zwischen dem Inneren der Brücke und der Umgebung, sowie der Fläche, an welcher der Druck wirkt:

$$F_{\Delta p,1} = \pi u_1^2 \Delta p \quad (2.3.53)$$

Der Differenzdruck ist durch die LAPLACE-Gleichung definiert und ergibt sich aus der Oberflächenenergie γ_{lg} und den beiden Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 der Brücke. Da der konvexe Radius R_1 nach innen zeigt, liefert er einen positiven Beitrag für den Differenzdruck. Der konkave Radius R_2 zeigt hingegen nach außen und erzeugt dadurch einen negativen Beitrag. Um einen Unterdruck erzeugen zu können, muss somit die Bedingung $R_2 < R_1$ erfüllt sein:

$$\Delta p = \gamma_{\text{lg}} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.3.54)$$

Gleichung (2.3.54) kann ohne Nebenbedingungen im allgemeinen Fall analytisch nicht gelöst werden und macht somit Näherungslösungen oder numerische Berechnungen nötig. Ansätze zur näherungsweisen Beschreibung der Form des Meniskus sind zum Beispiel das Nutzen einer Kreiskontur oder ein Polynom zweiten Grades [27, 111, 139, 146]. Weiterhin kann die allgemeine Lösung der LAPLACE-Gleichung bei rotationssymmetrischen Geometrien auf ein zweidimensionales Problem vereinfacht werden [153]. Jedoch ist auch diese Vereinfachung nur numerisch lösbar (siehe Kapitel 5.2.1). Eine exakte und allgemein gültige analytische Gleichung zur Berechnung der Kapillarkraft, die ohne Vereinfachungen

auskommt, existiert daher nicht. Ein Problem bei der Berechnung mit Hilfe des Kräfteansatzes ist weiterhin dadurch gegeben, dass die resultierende Kraft im Gleichgewichtsfall an beiden Partikeln gleich sein muss [123]. Im Fall zweier gleich großer Kugeln mit identischen Benetzungseigenschaften ist diese Randbedingung gegeben, bei unterschiedlich großen Partikeln und verschiedenen Benetzungseigenschaften ist diese Randbedingung nur schwer in eine allgemein gültige Gleichung zu überführen.

In der Literatur sind Herleitungen für Kapillarkräfte bei gegebenen Geometrien unter gewissen Vereinfachungen zu finden. BUTT gibt für die Interaktion einer Kugel mit einer Wand für den Fall, dass die Brücke ein konstantes Volumen ausweist und näherungsweise durch ein Zylinder beschrieben werden kann, folgende Gleichung an [27]:

$$F_{\text{Kap}} = -2 \pi \gamma_{\text{lg}} \frac{\cos(\theta_1 + \beta_1(a, V_1)) + \cos \theta_2}{2} r_{\text{P},1} \left(1 - \frac{a}{\sqrt{\frac{V_1}{\pi r_{\text{P},1}} + a^2}} \right) \quad (2.3.55)$$

Werden θ_1 und θ_2 als konstant angesehen, kann der Eintauchwinkel β_1 als Funktion von Volumen und Partikelabstand geschrieben werden. Dazu ist das parallele Lösen von Gleichung (2.3.56) nötig:

$$V_1 = \pi r_1 \left(\frac{(\cos(\beta_1 + \theta_1) + \cos \theta_2)^2}{4} - a^2 + \frac{4 r_{\text{P},1}^2 (a - \cos \beta_1 + 1)^2}{(\cos(\beta_1 + \theta_1) + \cos \theta_2)^2} \right) \quad (2.3.56)$$

RABINOVICH veröffentlichte Gleichung (2.3.57) unter der Annahme kleiner Partikelabstände, kleiner Eintauchwinkel und konstanter Volumen der Brücke [146]. Durch die Annahme kleiner Eintauchwinkel kann dieser vernachlässigt werden und entfällt somit:

$$F_{\text{Kap}} = -2 \pi \gamma_{\text{lg}} \frac{\cos \theta_1 + \cos \theta_2}{2} r_{\text{P}}^* \frac{1}{1 + \frac{a}{2 h^*}} \quad (2.3.57)$$

r_{P}^* ist dabei der mittlere Partikelradius nach Gleichung (2.3.11), h^* steht für die mittlere Eintauchtiefe der beiden Partikel in die Brücke und berechnet sich als Funktion des Volumens:

$$h^* = \frac{a}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{2 V_1}{\pi r_{\text{P}}^* a^2}} - 1 \right) \quad (2.3.58)$$

Ein Problem von Gleichung (2.3.58) besteht darin, dass sie im Falle des Partikelkontaktes $a = 0$ nicht lösbar ist, da dabei eine Division durch null auftritt.

Für kleine Volumen und kleine Eintauchwinkel β_1 sowie unter Vernachlässigung der Randkraft gilt nach ISRAELACHVILI Gleichung (2.3.59) [90]. Der Vorteil der Gleichung liegt darin, dass mit der gegebenen Voraussetzung eines kleinen Brückenvolumens die Abhängigkeit von diesem vernachlässigt werden kann:

$$F_{\text{Kap}} = -2 \pi \gamma_{\text{lg}} \frac{\cos \theta_1 + \cos \theta_2}{2} r_{\text{P}}^* \left(1 - \frac{a}{R_2 (\cos \theta_1 + \cos \theta_2)} \right) \quad (2.3.59)$$

Schaut man sich die Gleichungen (2.3.55), (2.3.57) und (2.3.59) genau an, stellt man fest, dass sie alle den gleichen Vorfaktor haben. Dieser entspricht der maximal möglichen Kapillarkraft beim Partikelkontakt. Die restlichen Terme sind für die Beschreibung der Kapillarkraft als Funktion des Abstandes nötig:

$$F_{\text{Kap,max}} = 2 \pi \gamma_{\text{lg}} \frac{\cos \theta_1 + \cos \theta_2}{2} r_{\text{P}}^* \quad (2.3.60)$$

Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung der Kapillarkraft besteht darin, die freien Oberflächenenergien der beteiligten Phasen zu nutzen. Gleichung (2.3.61) dient dabei als Ausgangspunkt:

$$W = \sum \gamma_{\text{sg},i} \cdot A_{\text{sg},i} + \sum \gamma_{\text{sl},i} \cdot A_{\text{sl},i} + \sum \gamma_{\text{lg},i} \cdot A_{\text{lg},i} \quad (2.3.61)$$

Vergleiche zwischen dem Ansatz über die Randkraft und kapillaren Unterdruck mit dem Ansatz der freien Oberflächenenergie wurden von LAMBERT und ISRAELACHVILI durchgeführt. Sie zeigen, dass unter der Annahme kleiner Eintauchwinkel, konstanter Volumen und der Annäherung der Kontur des Meniskus durch einen Zylinder, die gleichen funktionellen Zusammenhänge existieren und für den Kontaktfall Gleichung (2.3.60) gültig ist [90, 111].

Aus Gleichung (2.3.60) geht hervor, dass die erzeugte Kapillarkraft beim Partikelkontakt unabhängig vom Volumen der Brücke ist. Allerdings gilt diese Vereinfachung, wie bereits erwähnt, nur für kleine Brückenvolumen. Aus Veröffentlichungen von SCHUBERT kann entnommen werden, dass dabei das Verhältnis von Brückenvolumen zu Partikelvolumen kleiner $5 \cdot 10^{-2}$ sein sollte [152]. Ist diese Bedingung erfüllt, hängt die Haftkraft nur von den Kontaktwinkeln der beiden Feststoffe, den Radien der Partikel sowie von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ab.

Bei größeren Brückenvolumen zwischen den einzelnen Partikeln ist hingegen mit einer Verringerung der Haftkraft zu rechnen. Dies ist nicht zu verwechseln mit dem in dieser Arbeit nicht untersuchten Kapillarbereich, bei dem die Flüssigkeit keine einzelnen Brücken

bildet, sondern mit mehreren Partikeln verbunden ist. Dabei ist ein signifikanter Anstieg der Haftkräfte zu beobachten [152].

2.3.3.2 Übertragbarkeit der Modelle auf gasgefüllte Menisken

In der Literatur werden für die Berechnung von Kapillarkräften durch gasgefüllte Brücken meist die gleichen Ansätze verwendet, wie für Flüssigkeitsbrücken [73, 74, 89]. Dabei treten hauptsächlich zwei Probleme auf. Zum einen sind die Brücken meist sehr klein, sodass auf Grund von Vereinfachungen, die in den klassischen Modellen getroffen werden, formal negative Absolutdrücke in diesen entstehen. Negative Absolutdrücke und die daraus folgenden starken Zugspannungen können bei Flüssigkeiten entstehen, wenn keine Kavitationskeime zur Verfügung stehen [153]. Für den Fall gasgefüllter Kapillaren trifft dies jedoch nicht zu, da das absolute Vakuum die Untergrenze für dieses System ist und keine negativen Absolutdrücke möglich sind.

Zum anderen werden alle klassischen Modelle unter der Annahme konstanter Volumen hergeleitet. Diese Annahme ist bei inkompressiblen Flüssigkeiten nachvollziehbar, aber bei Gasen nicht sinnvoll [112]. Durch die ideale Gasgleichung ist bei konstanter Temperatur und konstanter Stoffmenge das Volumen indirekt proportional zum Druck. Somit führt eine Druckerhöhung automatisch zu einer Volumenabnahme und widerspricht der Annahme eines konstanten Volumens:

$$p V = n R_{\text{Gas}} T \quad (2.3.62)$$

ATTARD sowie später auch ANDRIENKO et al. veröffentlichten ein Modell zur Berechnung von Kapillarkräften durch Gasbrücken das auch die Druckabhängigkeit des Brückenvolumens berücksichtigt. Dabei handelt es sich um ein thermodynamisches Modell, welches nur numerisch zu lösen ist [3, 7]. Eine analytische Gleichung, ähnlich Gleichung (2.3.60), zur Berechnung der Kapillarkraft durch Gasbrücken ist in der Literatur nicht zu finden [60].

2.4 Nanobubbles

Als Nanobubbles werden, wie in Abbildung 2.4.1 schematisch dargestellt, kleine gasgefüllte Blasen auf Feststoffoberflächen bezeichnet. Sie bilden sich bevorzugt auf Oberflächen, welche sich von der umgebenden Flüssigkeit schlecht oder gar nicht benetzen lassen. Sie sind meist zwischen 10 . . . 100 nm hoch und haben einen Durchmesser von 0,1 . . . 1 µm. Weiterhin

charakteristisch für Nanobubbles sind die sehr großen Kontaktwinkel, welche deutlich höher sind als der zu erwartende Kontaktwinkel nach YOUNG [17, 74, 84, 155, 156, 160, 184].



Abbildung 2.4.1: Schema einer auf einer Feststoffoberfläche sitzenden kleinen Gasblase (Nanobubble) umgeben von Flüssigkeit

Nanobubbles bieten ein Gasreservoir auf den Feststoffoberflächen, welches im Falle eines Partikelkontaktes zur Ausbildung von Kapillarkräften auf Grund gasgefüllter Kapillaren herangezogen werden kann. Die sich dadurch ausbildenden Haftkräfte können die VAN DER WAALS- und polaren Wechselwirkungen um Größenordnungen übertreffen. Prozesse bei denen die Haftkräfte eine signifikante Rolle spielen, können somit in einem großen Umfang durch die Ausbildung von Nanobubbles beeinflusst werden.

Der Nachweis von Nanobubbles auf Feststoffoberflächen ist durch verschiedene Methoden möglich. Neben der Infrarot-Spektroskopie [192], der internen Totalreflexionsfluoreszenzmikroskopie [33] und dem Einfrieren der Strukturen [163] hat sich vor allem der Nachweis mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie als Methode etabliert. Dabei wird meist unter Ausnutzung des intermittent mode (siehe Kapitel 2.1) eine Aufnahme der Oberflächentopographie durchgeführt. Ist die Oberfläche hinreichend glatt, kann bei messtechnisch erfassten Erhebungen davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um Nanobubbles handelt. Als zusätzliche Unterstützung kann parallel zur Topographie der Phasenkontrast aufgenommen werden, um ein zusätzliches Indiz für das Vorhandensein einer zweiten Phase zu erhalten. Beispiele dazu sind im Kapitel 4.3.2 zu finden.

Eine weitere Methode, mit deren Hilfe Nanobubbles auch auf rauen Oberflächen indirekt nachgewiesen werden können, wird in Kapitel 4.2.1 vorgestellt. Dabei werden die aufgenommen Kraft-Abstands-Kurven auf charakteristische Verläufe hin untersucht, die nicht durch VAN DER WAALS- oder polare Wechselwirkungen erklärbar sind. Dazu gehört beispielsweise eine überdurchschnittlich hohe Distanz des snap-ins oder ein stufenweiser Kraftverlauf während der Entfernung des Partikels von der Probenoberfläche.

In den folgenden Abschnitten wird auf die möglichen Entstehungsarten von Nanobubbles eingegangen. Weiterhin werden die in der Literatur zu findenden Ansätze zur Erklärung der Stabilität von Nanobubbles vorgestellt.

2.4.1 Entstehung von Nanobubbles

Nanobubbles können auf Grund unterschiedlicher Effekte auf Feststoffoberflächen entstehen. Eine Möglichkeit stellt dabei die Erzeugung von Nanobubbles mittels Elektrolyse dar. Dabei wird das meist hydrophobe Substrat als Elektrode genutzt. Je nach angelegter Spannung lassen sich mit dieser Methode unterschiedlich große Nanobubbles erzeugen. Durch die Wahl der Betriebsweise (Substrat als Kathode oder Anode) lässt sich bei dieser Methode außerdem die Art des Gases einstellen [186, 191].

Die in der Literatur am häufigsten anzutreffende Methode zur Erzeugung von Nanobubbles ist die Übersättigung der Umgebungsflüssigkeit mit Gas. Dies kann beispielsweise durch den Austausch von Ethanol mit deionisiertem Wasser oder einem Ethanol/Wasser-Gemisch erfolgen [72, 96, 119, 120]. Die Gasübersättigung tritt dabei in der Mischzone während des Austausches auf, da Ethanol eine wesentlich höhere Gaslöslichkeit als Wasser oder Ethanol/Wasser-Gemische aufweist [140, 165]. Ein zusätzlicher Effekt ist dabei die exotherme Mischungsenthalpie zwischen Wasser und Ethanol, wodurch in der Mischzone eine Temperaturerhöhung stattfindet, welche ebenfalls eine Verringerung der Gaslöslichkeit zur Folge hat [47, 165].

Um den Einsatz von Flüssigkeitsgemischen zu umgehen, kann auch eine genügend hohe Übersättigung durch Temperaturerhöhung um einige Kelvin erreicht werden [44, 185, 193]. So erniedrigt sich die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser bei einem Temperaturanstieg von 5° auf 20° um über 25 % [47].

Weiterhin können Nanobubbles spontan zwischen zwei Kontaktstellen entstehen. Ähnlich der Kapillarkondensation, bei der sich zwischen zwei Kontaktstellen ein Flüssigkeitsmeniskus ausbildet, bildet sich auf Grund der schlechten Benetzung eine Gaskapillare zwischen den beiden Kontaktpunkten. Dieser Effekt wurde beispielsweise von KNÜPPEL et al. experimentell nachgewiesen [100]. Dazu wurden zwei von Quecksilber umgebene Stahlzylinder in Kontakt gebracht. Dabei hat sich das Quecksilber aus dem Kontaktbereich zurückgezogen und anstelle dessen eine Gasbrücke ausgebildet. Zieht man anschließend die beiden berührenden Feststoffe wieder auseinander, kann auf der Oberfläche auf Grund der energetisch günstigeren Bedingung Gas als Nanobubble zurückbleiben. Die Tatsache, dass sich im Kontaktfall Kapillaren bilden, konnte auch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet werden, siehe dazu Kapitel 4.2.2.

2.4.2 Stabilität von Nanobubbles

Ein Grund, warum das Vorhandensein von Nanobubbles für lange Zeit angezweifelt wurde, ist die Tatsache, dass sie nach der klassischen thermodynamischen Betrachtung nicht stabil sind. Geht man von einer typischen kugelsegmentförmigen Gasblase mit einer Höhe von 10 nm und einer Breite von 100 nm aus, beträgt der Überdruck laut LAPLACE-Gleichung (siehe Gleichung (2.3.54)) bei einer Wasser/Luft Grenzfläche 1,1 MPa. Bei diesem Überdruck müsste sich das Gas in der Blase sofort in der Umgebungsflüssigkeit lösen und somit die Nanobubble verschwinden. Allerdings sind in der Literatur Berichte zu finden, nach denen Nanobubbles auch über Tage stabil sind [192].

Eine mögliche Erklärung für die Stabilität wird in elektrostatischen, repulsiven Kräften zwischen der flüssig/gas und fest/flüssig Grenzfläche gesehen. Eine Ursache dafür könnten Kontaminationen der Grenzflächen sein, die vor allem beim Flüssigkeitsaustausch auftreten können [176, 192].

DUCKER hingegen sieht die Verringerung der Oberflächenenergie zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase durch Kontaminationen als Ursache der Stabilität. Eine geringere Oberflächenenergie führt zu einem geringeren Überdruck und somit zu stabileren Blasen. Ein Nachweis dafür ist, dass die Zugabe von grenzflächenaktiven Tensiden zu keiner Änderung der Kontaktwinkel der Nanobubbles führt. Dies kann damit erklärt werden, dass die Grenzflächenenergie von Anfang an durch Kontaminationen herabgesetzt ist [49].

Eine weitere in der Literatur zu findende Theorie geht von einem dynamischen Gleichgewicht innerhalb der Nanobubble aus. Dabei wird der Abstrom von Gas durch die flüssig/gas Grenzfläche auf Grund des Überdruckes durch einen Zustrom von Gas an der Dreiphasenkontaktlinie kompensiert. Dieser entsteht durch eine wasserverarmte Schicht an hydrophoben Oberflächen. In dieser Schicht kann die Gaskonzentration um Größenordnungen über der Gleichgewichtskonzentration in der Umgebungsflüssigkeit liegen. Daraus ergibt sich eine Triebkraft, welche die Gasmoleküle in die Blase drückt, womit sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellen kann [20, 36]. Experimentelle Untersuchungen haben diese Theorie allerdings inzwischen widerlegt, da der benötigte Gastrom für das dynamische Gleichgewicht nicht nachgewiesen werden konnte [33, 156].

Eine alternative Theorie beschreibt die Stabilität durch die bei Nanobubbles bekannte Fixierung der Dreiphasenkontaktlinie [186, 194]. Das hat zur Folge, dass beim Schrumpfen der Nanobubbles nur die Höhe abnimmt, aber die Breite konstant bleibt. Damit einher geht eine Verringerung des LAPLACE-Druckes, womit die Triebkraft für die Diffusion abnimmt. Weiterhin wird bei diesem Ansatz die Diffusion des Gases durch die komplette

Flüssigkeitsschicht betrachtet, womit die Diffusion um Größenordnungen verlangsamt wird [178].

Es kann höchstwahrscheinlich davon ausgegangen werden, dass in der Realität eine Kombination der verschiedenen möglichen Ursachen für die Langzeitstabilität verantwortlich ist. Fest steht auf jedem Fall, dass Nanobubbles auch über längere Zeiträume existieren und einen signifikanten Einfluss auf die sich entwickelnde Haftkraft haben können.

3 Material und Methoden

Im folgenden Kapitel soll das Vorgehen während der durchgeführten Messungen beschrieben und diskutiert werden. Weiterhin werden die während der Messungen genutzten Feststoffe und Flüssigkeiten charakterisiert.

3.1 Beschreibung der Messmethoden

Im Rahmen der Arbeit wurden hauptsächlich zwei Messmethoden benutzt. Zum einen wurden Ober- und Grenzflächenenergien mit Hilfe der Kontaktwinkelmessung bestimmt. Zum anderen kamen die verschiedenen Messmodi der Rasterkraftmikroskopie zum Einsatz. Das folgende Kapitel hat das Vorgehen während der Messungen im Fokus. Eine Auswertung der ermittelten Messwerte und -kurven erfolgt in weiterführenden Abschnitten in Kapitel 4.

3.1.1 Durchführung der Kontaktwinkelbestimmung

Die in dieser Arbeit durchgeführten Kontaktwinkelmessungen von Flüssigkeiten auf ebenen Feststoffen wurden am Kontaktwinkelmessgerät G10 der Firma Krüss GmbH mit der zugehörigen Software G40 ermittelt. Die Messwertaufnahme erfolgt dabei durch die automatische Auswertung eines digitalen Videobildes, welches frontal den Tropfen abbildet [104].

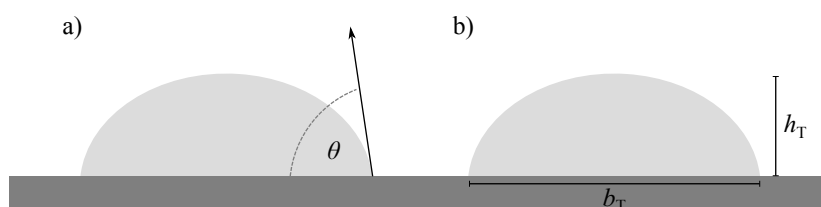


Abbildung 3.1.1: Schematische Darstellung zur Bestimmung des Kontaktwinkels mit Hilfe einer Tangente a) sowie durch das Messen der Tropfenbreite b_T und -höhe h_T

Das Ermitteln des Kontaktwinkels kann dabei mit zwei verschiedenen Methoden erfolgen. Bei der ersten Methode wird, wie in Abbildung 3.1.1 a) dargestellt, an der Dreiphasenlinie mit Hilfe der zugehörigen Software eine Tangente an den Tropfen gelegt und somit direkt der Kontaktwinkel bestimmt. Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Kontaktwinkel durch Bestimmung des Verhältnisses zwischen der maximalen Tropfenbreite b_T und Tropfenhöhe h_T zu ermitteln (Abbildung 3.1.1 b)). Unter Annahme einer Kreiskontur kann anschließend mit Hilfe der Gleichungen (3.1.1) und (3.1.2) ein Kontaktwinkel berechnet werden. Dabei gilt erstere Gleichung für den Fall, dass der Kontaktwinkel $\theta \leq 90^\circ$ ist. Die zweite Gleichung gilt für Kontaktwinkel $\theta > 90^\circ$:

$$\theta = 2 \arctan \left(\frac{2 h_T}{b_T} \right) \quad (3.1.1)$$

$$\theta = \arccos \left(1 - \frac{2 h_T}{b_T} \right) \quad (3.1.2)$$

Beide aufgezeigte Methoden haben Vor- und Nachteile. Das Anlegen einer Tangente an den Tropfen erfordert eine scharfe Abbildung der Kontur, kann aber auch an Tropfen erfolgen, die nicht der Form von Kugelkalotten entsprechen. Allerdings sind die dabei bestimmten Oberflächenenergien, die mit Hilfe der YOUNG-Gleichung ermittelt werden, nur eingeschränkt aussagekräftig (siehe dazu Abschnitt 2.2.2.1). Die Bestimmung der Tropfenhöhe und -breite ist weniger empfindlich gegen unscharfe Konturen als das Anlegen einer Tangente. Dies erfordert aber eine kugelförmige Kontur, da sonst die hinterlegten Gleichungen nicht gültig sind.

Liegt der Tropfen in einer idealen Form vor, wird mit beiden Methoden der identische Wert bestimmt. Je stärker der Tropfen von der Idealform abweicht, desto größer wird der Unterschied zwischen den beiden Methoden, da bei Abweichung von der Kugelform die Tangentenmethode tendenziell höhere Messwerte liefert, während die Bestimmung von Breite und Höhe zu kleine Werte liefert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kontaktwinkel, wenn nicht anders dargestellt, durch das anlegen einer Tangente bestimmt. Jeder in der Arbeit angegebene Kontaktwinkel ist ein Mittelwert aus mindestens 5 bis maximal 10 Einzeltropfenmessungen. Die benutzten Feststoffoberflächen wurden vor jeder Messung mit Isopropanol gereinigt und getrocknet. Der Tropfen wurde mit einem Mehrfachdispenser per Hand auf das Substrat gegeben [19]. Das Volumen betrug für alle Messungen 5 μl und liegt damit im empfohlen Größenbereich [104, 126]. Der Kontaktwinkels wurde stets direkt nach Tropfenaufgabe bestimmt, um eventuelle Einflüsse durch Verdunstung zu minimieren.

3.1.2 Durchführung der Rasterkraftmikroskopiemessungen

Alle im Folgenden beschriebenen Messungen wurden mit einem XE-100 von Park Systems, Südkorea, durchgeführt. Vor jeder Messungen ist zu beachten, dass das Gerät nach dem Anschalten auf Grund von thermischen Drifts nicht sofort betriebsbereit ist, sondern eine Warmlaufzeit benötigt. Die Reinigung der eingesetzten Substrate erfolgte wie bei der Kontaktwinkelmessung mit Hilfe von Isopropanol. Die an die Cantilever angeklebten Partikel wurden ebenfalls mit Isopropanol gereinigt. Dazu wurde das Isopropanol vorsichtig auf den jeweiligen Cantilever getropft.

3.1.2.1 Ermittlung von Kraft-Abstands-Kurven

Für die Aufnahme von Kraft-Abstands-Kurven zur Bestimmung von Kräften zwischen einem Partikel und einem Substrat muss ein Partikel an einem Cantilever befestigt werden. Dafür werden für die Arbeit Silizium-Cantilever ohne Messspitze eingesetzt [23]. Bevor das Partikel an den Cantilever geklebt wird, ist die Bestimmung der Federkonstante des Cantilevers durchzuführen. Dazu wird mit Hilfe der zum AFM gehörenden Steuersoftware XEP die Resonanzfrequenz bestimmt [136]. Anschließend kann bei bekannter Cantilevergeometrie, wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, die Federkonstante berechnet werden.

Um ein Partikel an den Cantilever ankleben zu können, sollte dieses möglichst vereinzelt auf einer Unterlage vorliegen. Als vorteilhafter Partikeldurchmesser hat sich der Bereich von 20...40 μm herausgestellt. Ist ein Partikel mit Hilfe des im AFM eingebauten Lichtmikroskops ausgemacht, kann der Leim auf eine Unterlage aufgebracht werden. Dabei ist darauf zu achten, dass der Leim in einer möglichst dünnen Schicht vorliegt. Als Leim wurde meist der mit dem AFM mitgelieferte „Super X“-Leim verwendet. Dabei handelt es sich um einen lösungsmittelfreien Einkomponentenkleber, der schnell aushärtet [32]. Als weiterhin gut zu nutzender Leim hat sich der Zweikomponentenkleber „UHU plus endfest“ herauskristallisiert. Er ist als Epoxidharzkleber gut lösungsmittelbeständig und erreicht eine hohe Endfestigkeit. Weiterhin lässt er sich gut verarbeiten, da er über eine lange Zeit mit einer geringen Viskosität vorliegt [166].

Zum Ankleben des Partikels wird die Cantileverspitze kurz in den Leim gefahren. Dabei ist darauf zu achten, dass die Menge an Leim an der Spitze möglichst gering sein sollte, da sonst das komplette Partikel mit Leim umhüllt ist, oder Leim auf die Cantileverrückseite gelangt und somit die Reflexion des Laserstrahls eingeschränkt wird. Ist der Leim auf dem Cantilever aufgetragen, kann dieser mit Hilfe des Fadenkreuzes im Lichtmikroskop über und anschließend an das Partikel gefahren werden. Nach einer kurzen Zeit, in der der Kleber das Partikel benetzen muss, kann der Cantilever wieder von der Oberfläche entfernt

werden. Der Leim wird anschließend bei Raumtemperatur mindestens 24 h getrocknet. Nach dem Trocknen kann das angeklebte Partikel im Rasterelektronenmikroskop vermessen werden (siehe Bild 2.1.3 in Kapitel 2.1.1).

Vor der Aufnahme der Kraft-Abstands-Kurve wird noch der Kalibrierfaktor bestimmt, der die Spannungsänderung an der Photodiode mit einer Kraft ins Verhältnis setzt. Dieser Vorgang muss sowohl bei jedem Cantileverwechsel, als auch bei der Änderung der Umgebungsflüssigkeit durchgeführt werden. Dazu wird eine Kraft-Abstands-Kurve mit dem angeklebten Partikel aufgenommen. Im Kontaktpunkt steigt die auf den Cantilever wirkende Kraft proportional zum zurückgelegten Weg an. Der Kalibrierfaktor wird anschließend so angepasst, dass der resultierende Anstieg im Kraft-Abstands-Diagramm (siehe Abbildung 2.1.4) der Federkonstante des Cantilevers entspricht.

Die Aufnahmen der Kraft-Abstands-Kurven erfolgten sowohl in trockener als auch in flüssiger Umgebung mit Hilfe des mitgelieferten XEP-Programms. Dabei wurde der Cantilever typischerweise mit einer Geschwindigkeit von $0,5 \mu\text{m/s}$ Richtung Substratoberfläche bewegt. Bei dieser Geschwindigkeit können Einflüsse auf die Messung durch Trägheitseffekte wie beispielsweise viskose Verdrängung vernachlässigt werden [78, 79]. Nach dem Kontakt mit der Oberfläche wurde der Cantilever weiter nach unten gefahren, bis eine voreingestellte Anpresskraft von meist 100 nN erreicht wurde. Die Anpresskraft wurde so niedrig gehalten, um eine elastische oder gar plastische Verformung der genutzten Feststoffe möglichst ausschließen zu können. Nach dem Erreichen der maximal zulässigen Anpresskraft wurde der Cantilever mit ähnlicher Geschwindigkeit wieder von der Substratoberfläche entfernt.

Auf Grund der hohen Rauheit der Partikel und des Substrates (siehe Kapitel 4.3.1) ist mit einer starken Schwankung der zu messenden Kräfte zu rechnen. Daher wurden pro Versuch meist 256 Einzelkurven, angeordnet in einer 16×16 -Matrix mit $1 \mu\text{m}$ Abstand zwischen den einzelnen Punkten, aufgenommen. Diese Messprozedur wurde an insgesamt 5 zufällig ausgewählten Stellen auf dem Substrat durchgeführt. Somit wurden für jede aufgenommene Haftkraftverteilung standardmäßig 1280 Einzelkurven aufgenommen. Die Auswertung der Einzelmesskurven erfolgte mit Hilfe einer dazu geschriebenen MATLAB Routine und wird im Kapitel 4.2.1 erläutert.

3.1.2.2 Ermittlung von Topographie und Phasenkontrastaufnahmen

Für Topographieaufnahmen im contact mode Betrieb wurden meist Cantilever des Typs „ACTA“ benutzt. Dabei handelt es sich um universell einsetzbare Silizium-Cantilever mit einer $15 \mu\text{m}$ hohen Messspitze und einem Spitzenradius von 6 nm [6]. Um verlässliche

Aussagen über die Rauheit zu erhalten, wurden an 5 verschiedenen Punkten auf der Oberfläche ein Quadrat mit 15 μm Kantenlänge abgerastert.

Für den non-contact mode und intermittent mode Betrieb des AFMs, vor allem zur Detektion von Nanobubbles mit Topographie- und Phasenkontrastaufnahmen, wurden Cantilever des Typs „ContAl-G“ eingesetzt [22]. Dieser Cantilever wurde genutzt, da er auf Grund seiner geringen Federkonstante eine hohe Sensitivität hat und somit während der Messung nur geringe Kräfte wirken. Eine zu hohe Krafteinwirkung kann sowohl das Verschieben als auch das Ablösen der Nanobubbles von der Oberfläche auslösen.

Die Ergebnisse der Topographie- und der Phasenkontrastaufnahmen sind stark von den gewählten Messparametern abhängig. Speziell im Falle von Phasenkontrastaufnahmen kann eine kleine Parameteränderung zu einer Änderung der Phasenverschiebung führen, teilweise auch bis zur Vorzeichenumkehr. Dies ist auch einer der Gründe, warum in der Literatur sowohl negative als auch positive Phasenverschiebungen im Falle von Nanobubbles zu finden sind [44, 45].

3.2 Charakterisierung der genutzten Materialien

Für die experimentellen Untersuchungen wurden verschiedene Flüssigkeiten, sowie hauptsächlich Aluminiumoxid sowohl in einer unbeschichteten als auch in einer beschichteten Form verwendet. Bei den Flüssigkeiten handelt es sich einerseits um Reinflüssigkeiten für die Kontaktwinkelbestimmung, als auch für die Untersuchungen im Rasterkraftmikroskop. Andererseits wurde ein Gemisch aus Alkohol und Wasser zur Einstellung definierter Kontaktwinkel und somit Oberflächenenergien genutzt.

3.2.1 Flüssigkeiten

Die benötigten physikalischen Eigenschaften der benutzten Flüssigkeiten sind in Tabelle 3.2.1 aufgelistet. Eine weiterführende Tabelle B.1.1 mit der Aufschlüsselung der einzelnen Anteile der Oberflächenenergien sowie der chemischen Struktur ist im Anhang B.1 zu finden. Bis auf das am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik bereitgestellte deionisierte Wasser wurden alle Flüssigkeiten von der Carl Roth GmbH + Co. KG oder von Sigma-Aldrich mit einer Reinheit $\geq 99\%$ bezogen. Dabei ist besonders bei Diiodmethan darauf zu achten, dass es möglichst dunkel gelagert wird, um eine Zersetzung zu verhindern.

Neben den Reinflüssigkeiten wird zum Einstellen der Oberflächenenergie ein Gemisch aus Ethanol und Wasser genutzt. Da es sich dabei um kein ideales Gemisch handelt,

Tabelle 3.2.1: Auflistung der physikalischen Eigenschaften der für die Versuche genutzten Flüssigkeiten nach [10, 129, 132, 134, 169, 181]

Flüssigkeit	Viskosität in mPas η_i	Dichte in kg/m ³ ρ_i	Oberfl.-energie in mJ/m ² γ_i
Wasser	1,0	997	72,8
Diiodmethan	2,8	3330	45,8
Ethylenglycol	20,7	1114	47,9
Formamid	3,3	1134	58,0
Dimethylsulfoxid	2,0	1100	43,8
Glycerin	934	1261	63,9
Ethanol	1,2	790	21,1

existiert kein einfacher linearer Zusammenhang zwischen den stofflichen Eigenschaften und dem Anteil an Ethanol im Gemisch. Für die in dieser Arbeit wichtige Oberflächenenergie lassen sich in der Literatur Werte in Abhängigkeit von der Ethanolkonzentration als auch von der Temperatur finden [164, 168].

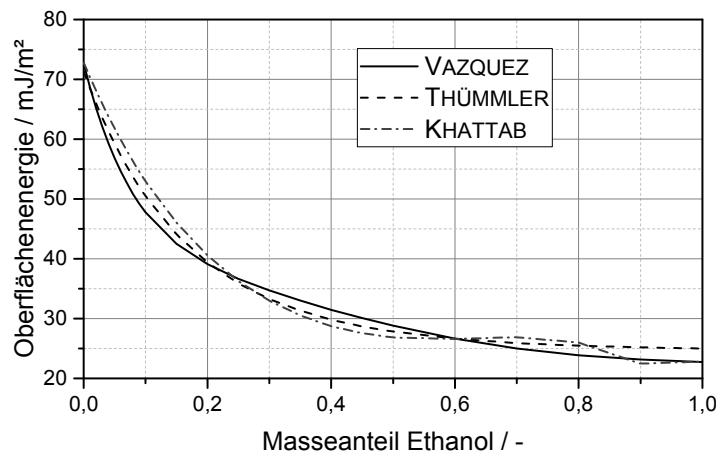


Abbildung 3.2.1: Oberflächenenergie als Funktion des Masseanteils Ethanol in Wasser nach verschiedenen Autoren [98, 164, 168]

Abbildung 3.2.1 zeigt die in der Literatur angegebenen Anpassungskurven. Bei allen ist der typische starke Abfall der Oberflächenenergie bei geringen Ethanolanteilen zu erkennen. Dieser entsteht durch die tensidischen Eigenschaften von Ethanol und der darauf resultierenden bevorzugten Anlagerung an der Grenzfläche. Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch für die Grenzfläche zwischen dem Gemisch und einem Feststoff erwarten. Angaben dazu sind im Ergebnisteil in Kapitel 4.1.3 zu finden.

3.2.2 Feststoffe

Für die Haftkraftuntersuchungen kamen hauptsächlich Substrate und Partikel aus Aluminiumoxid zum Einsatz. Es ist unlöslich in Wasser und somit sowohl für Untersuchungen in trockener und wässriger Umgebung geeignet. Weiterhin hat es mit einem E-Modul von ca. 380 GPa eine sehr hohe Steifigkeit, womit Verformungen bei Partikelkontakt vernachlässigt werden können [63, 159]. Dies wurde auch durch Untersuchungen von LAITINEN bestätigt [110]. Somit sind die im Kapitel 2.3 hergeleiteten Formeln zur Berechnung der Haftkraft gültig.

Die für die Haftkraftmessung genutzten hochreinen sphärischen Aluminiumoxidpartikel wurden von der Firma IMPRATEX, Schweiz, bezogen. Dabei handelt es sich um gesinterte Aggregate aus kleinen Aluminiumoxidpartikeln. Der obere Teil der Abbildung 3.2.2 zeigt Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der genutzten Partikel. Es ist gut zu erkennen, dass sie eine rundliche Form besitzen und teils poröse Oberflächen aufweisen. Dies erschwert den direkten Vergleich von Messungen mit verschiedenen Partikeln, da es sich nicht genau ermitteln lässt, ob eine poröse oder glatte Fläche mit dem Substrat wechselwirkt. Aus diesem Grund wurde pro Messreihe nur ein Partikel verwendet.

Der untere Bereich der Abbildung 3.2.2 zeigt Aufnahmen der für die Haftkraft- und Kontaktwinkelmessung genutzten gesinterten Substrate. Sie wurden aus dem gleichen Schlicker hergestellt, der auch zur Herstellung der Filterkeramiken innerhalb des Sonderforschungsbereiches 920 genutzt wird. Somit ist eine Übertragbarkeit der Messergebnisse auf andere Teilprojekte im SFB 920 gegeben. Der Schlicker besteht dabei zu je einem Drittel aus Aluminiumoxid verschiedener Körnung und Herstellungsart sowie Wasser und ein geringer Anteil ($\leq 1\%$) an Binder und Fließhilfsmittel für die bessere Verarbeitbarkeit [173].

Wie zu erkennen, weist das Substrat eine deutliche Oberflächenstruktur auf. Die mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops bestimmte Rauheit beträgt ca. $rms = 0,5\ \mu\text{m}$. Während bei diesem Wert der rms -Rauheit bei Kontaktwinkelmessungen noch kein signifikanter Einfluss zu erwarten ist, führt dieser bei Haftkraftmessungen zu stark verteilten Kräften.

Der Unterschied zwischen den jeweiligen linken und rechten Aufnahmen in Abbildung 3.2.2 liegt in der Materialbeschichtung. Während die linken Proben nicht beschichtet sind, wurden die rechten mit Hilfe des Silanes Dynasylan® F 8261, Evonik Industries AG, beschichtet [52]. Wie aus der chemischen Struktur des Silans (siehe Anhang B.2) zu erkennen, ist die funktionelle Gruppe der Grundstruktur von PTFE ähnlich. Somit stellt sich wie bei PTFE eine niedrige Oberflächenenergie ein. Damit ist die Oberfläche hydrophob und bildet Kontaktwinkel gegen Wasser größer 90° aus. Somit wird die Untersuchung des Einflusses

der Benetzungseigenschaften auf die Haftkräfte möglich. Details zum Beschichtungsprozess sind im Anhang B.2 zu finden.

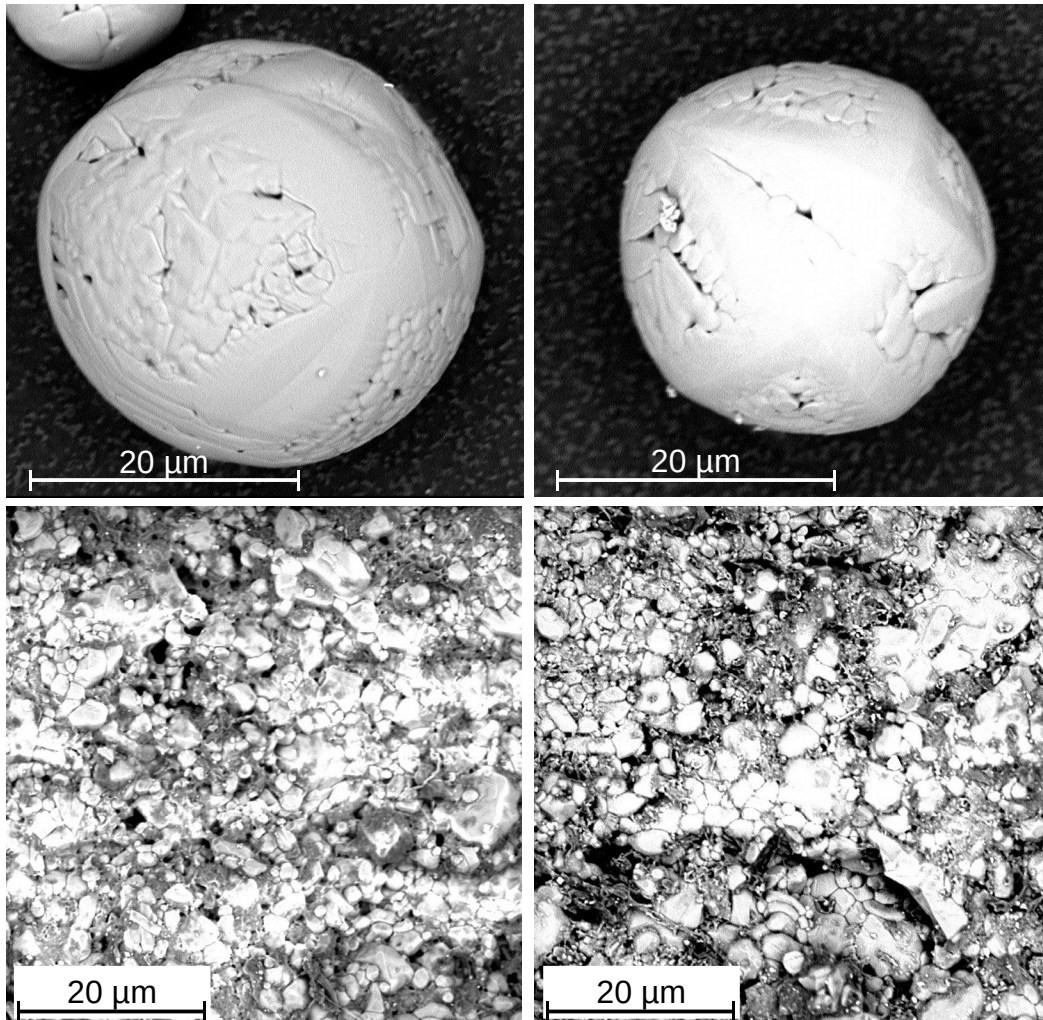


Abbildung 3.2.2: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des verwendeten Aluminiumoxides; oben die genutzten Aluminiumoxidpartikel zum ankleben an den Cantilever; unten die benutzten Substrate für Rasterkraftmikroskopie und Kontaktwinkelmessung; links unbeschichtet und rechts beschichtet mit Dynasylan® F 8261

4 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die erhaltenen Messergebnisse ausgewertet und kritisch diskutiert. Dazu zählen neben den Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung der Ober- und Grenzflächenenergien hauptsächlich Kraft-Abstands-Kurven sowie weitere AFM-Messwerte.

4.1 Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergiebestimmung

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen diskutiert. Dazu gehört anfangs ein kritischer Blick auf die Messergebnisse an sich, bevor weiterführend die Oberflächenenergien der Feststoffe berechnet werden. Zusätzlich wird die Kontaktwinkelmessung eingesetzt, um das Verhalten von Ethanol/Wasser-Gemischen an hydrophoben Grenzflächen zu untersuchen.

4.1.1 Ergebnisse und Bewertung der Kontaktwinkelmessung

Um die Messgenauigkeit von Kontaktwinkelmessungen einschätzen zu können, wurde ein Vergleich zwischen den verschiedenen Auswertemethoden durchgeführt. Unter idealen Voraussetzungen sollte sowohl das Anlegen der Tangente durch die Dreiphasenkontaktlinie als auch die Bestimmung des Kontaktwinkels mit Hilfe des Verhältnisses aus Tropfenbreite zu Tropfenhöhe das gleiche Ergebnis liefern. Sowohl das Anlegen der Tangente als auch die Bestimmung der Tropfenbreite und -höhe erfolgte direkt während der Messung mit Hilfe der zum Kontaktwinkelmessgerät zugehörigen Software [104].

Abbildung 4.1.1 zeigt die mit beiden Methoden am selben Tropfen ermittelten Kontaktwinkel. Die Fehlerbalken entsprechen dabei der Standardabweichung berechnet aus jeweils zehn Einzeltropfenmessungen. Eine Ausnahme bildet Quecksilber, da damit jeweils nur fünf Tropfen vermessen wurden. Das linke Diagramm in der Abbildung zeigt die ermittelten Kontaktwinkel für ein Substrat aus Aluminiumoxid, das rechte für eine

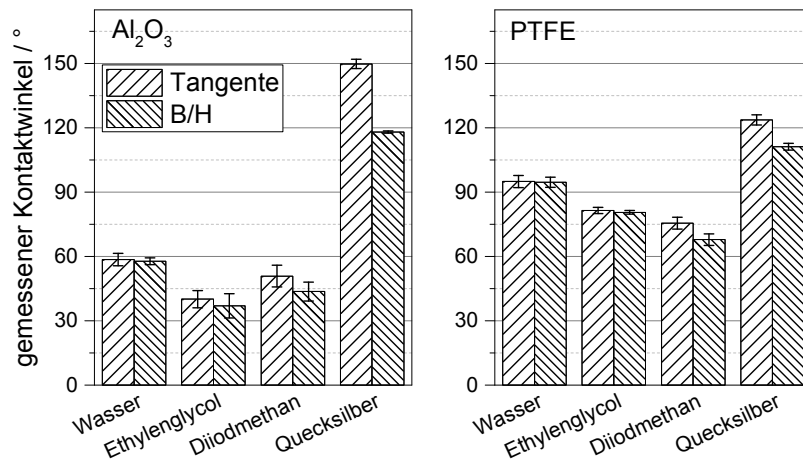


Abbildung 4.1.1: Vergleich der beiden Messmethoden (Tangente durch Dreiphasenkontaktlinie und Tropfenbreite zu Tropfenhöhe) für die Bestimmung der Kontaktwinkel von Wasser, Ethylenglycol, Diiodmethan und Quecksilber auf Al₂O₃ und PTFE

PTFE-Oberfläche. Zum Bestimmen des Kontaktwinkels wurden die drei standardmäßig in der Literatur genutzten Flüssigkeiten Wasser, Ethylenglycol und Diiodmethan gewählt. Zusätzlich kommt auf Grund seiner hohen Dichte Quecksilber zum Einsatz.

Für einen objektiven Vergleich beider Messmethoden bieten sich Hypothesentests aus der Statistik an. Mit Hilfe des *t*-Tests nach WELCH (siehe Anhang A.4) kann eine Aussage getroffen werden, ob die mit beiden Methoden errechneten Mittelwerte der gleichen Grundgesamtheit angehören [161]. Ist dem so, kann davon ausgegangen werden, dass kein systematischer Fehler vorliegt und beide Messmethoden vergleichbare Ergebnisse liefern.

Tabelle 4.1.1: Ergebnis der statistischen Untersuchung, ob die Mittelwerte der Tangentenmethode und der Tropfenbreite/Tropfenhöhe-Methode für die Bestimmung der Kontaktwinkel auf Substrate aus Al₂O₃ und PTFE der gleichen Grundgesamtheit angehören ($\alpha = 0,05$)

Flüssigkeit	Feststoffoberfläche	
	Al ₂ O ₃	PTFE
Wasser	positiv	positiv
Ethylenglycol	positiv	positiv
Diiodmethan	negativ	negativ
Quecksilber	negativ	negativ

Die Tabelle 4.1.1 sowie ausführlicher die Tabelle C.1.1 im Anhang C.1 zeigen die Ergebnisse der statistischen Untersuchung. Wie zu erkennen, unterscheiden sich die Mittelwerte

für Wasser und Ethylenglycol für beide Oberflächen nicht signifikant. Im Gegensatz dazu zeigen die Ergebnisse von Diiodmethan und Quecksilber einen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Auswertemethoden. Somit kann allein auf Grundlage der statistischen Tests keine allgemein gültige Aussage über die Vergleichbarkeit der Auswertemethoden gemacht werden.

Schaut man sich die dargestellten Ergebnisse in Abbildung 4.1.1 genauer an, stellt man fest, dass die Höhe/Breite-Methode tendenziell bei allen Messreihen die kleineren Kontaktwinkel liefert. Dies deutet auf einen systematischen Fehler in einer der beiden Auswertemethoden hin. Weiterhin fällt auf, dass die Unterschiede der beiden Methoden mit zunehmender Dichte der Flüssigkeit größer werden (siehe Tabelle 3.2.1).

Abbildung 4.1.2 verdeutlicht schematisch den Unterschied zwischen den beiden Auswertemethoden. Während die Tangente direkt an den in der Abbildung grau dargestellten Tropfen angelegt wird, wird der Winkel bei der zweiten Methode durch eine Kreisapproximation mit gleicher Breite und Höhe wie der Tropfen berechnet. Das Ergebnis wird durch die gestrichelte Linie dargestellt. Sobald der Tropfen durch externe Einflüsse von der Idealform abweicht, wird der Kontaktwinkel durch das Anlegen einer Tangente im Vergleich zur zweiten Methode tendenziell größer. Aus den Ergebnissen der statistischen Untersuchung kann daher geschlossen werden, dass bei Wasser und Ethylenglycol der Einfluss der Schwerkraft noch vernachlässigt werden kann, während Diiodmethan und Quecksilber signifikant von der idealen Tropfenform abweichen.

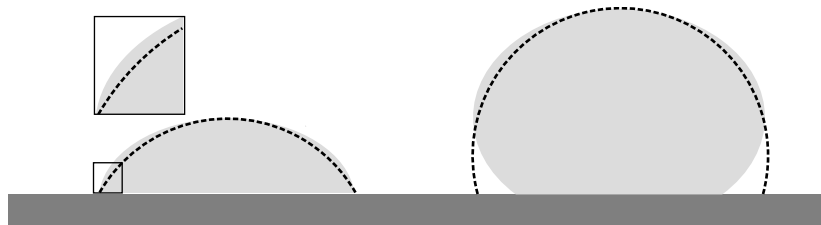


Abbildung 4.1.2: Schematische Darstellung des systematischen Fehlers zwischen den beiden benutzten Auswertemethoden bei der Kontaktwinkelmessung für eine Abplattung des Tropfens einer gut (links) und einer schlecht (rechts) benetzende Flüssigkeit

Die Frage, welche der beiden Methoden das exaktere Ergebnis liefert, lässt sich nicht einfach beantworten. Zwar liefert die Tangentenmethode den realen Kontaktwinkel zwischen dem Tropfen und dem Feststoffsubstrat, jedoch gilt bei einer Abweichung von der Tropfenform die YOUNG-Gleichung nicht, da deren Herleitung eine ideale Kugelform voraussetzt. Die Bestimmung mittels Tropfenbreite und -höhe liefert hingegen den Kontaktwinkel bei idealer Tropfenform, auch wenn der reale Tropfen sich von dieser unterscheidet. Prinzipiell

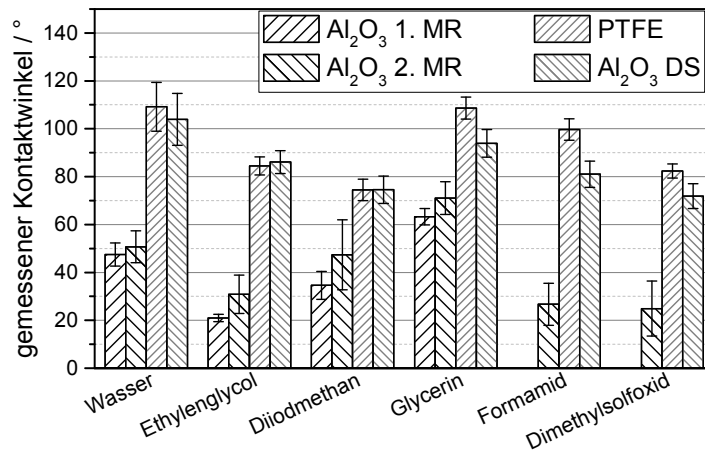


Abbildung 4.1.3: Vergleich von Kontaktwinkeln für den Fall zweier Al₂O₃-Messreihen (1. und 2. MR) sowie der Vergleich zwischen PTFE und beschichteten Al₂O₃

ist zu schlussfolgern, dass beide Methoden bei abweichender Tropfenform fehlerbehaftet sind. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erzielen, ist es daher wichtig, einer Methode den Vorzug zu geben. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher weiterführend nur noch der Kontaktwinkel, welcher durch die Tangentenmethode bestimmt wird, angegeben.

Abbildung 4.1.3 zeigt den Vergleich zweier Messreihen. Die grob schraffierten Balken zeigen zwei Messreihen auf Aluminiumoxidsubstrat. Ein Vergleich zwischen einer PTFE-Oberfläche und dem beschichteten Aluminiumoxid wird durch die fein schraffierten Balken dargestellt. Die dazugehörigen Ergebnisse der statistischen Analyse sind in Tabelle 4.1.2 sowie ausführlich im Anhang C.1 in Tabelle C.1.2 zu finden.

Tabelle 4.1.2: Vergleich zwischen zwei Messreihen mit Al₂O₃ sowie die Untersuchung mit PTFE und Dynasylan beschichteten Al₂O₃, ob die Mittelwerte der gleichen Grundgesamtheit angehören ($\alpha = 0,05$)

Flüssigkeit	Al ₂ O ₃ 1. und 2. Messreihe	PTFE und besch. Al ₂ O ₃
Wasser	positiv	positiv
Ethylenglycol	negativ	positiv
Diiodmethan	negativ	positiv
Glycerin	negativ	negativ
Formamid	-	negativ
Dimethylsulfoxid	-	nein

Für die beiden Messreihen mit Aluminiumoxid ergibt sich draus, dass nur im Falle von Wasser die Mittelwerte der gleichen Grundgesamtheit angehören. Die zwei Messreihen mit

Ethylenglycol, Diiodmethan und Glycerin unterschieden sich hingegen signifikant. Der Grund dafür kann nicht genau bestimmt werden. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Versuchsreihen an verschiedenen Tagen durchgeführt wurden. Damit unterscheiden sich Temperatur und Luftfeucht im Labor, was zu Adsorptionsschichten auf dem hydrophilen Aluminiumoxid führt [87]. Diese Adsorptionsschichten bewirken, dass die Kontaktwinkel nicht gegen reines Aluminiumoxid, sondern gegen Aluminiumoxid mit einer, vor allem in den Poren und Senken vorhandenen dünnen Wasserschicht gemessen werden. Somit ändern sich die Kontaktwinkel (siehe Modell nach CASSIE und BAXTER in Kapitel 2.2.3) [30, 31].

Die vergleichende Untersuchung zwischen den PTFE und dem Aluminiumoxid, beschichtet durch ein Silan mit einer PTFE-ähnlichen funktionelle Gruppe, fällt zwiespältig aus. Für die drei Flüssigkeiten Wasser, Ethylenglycol und Diiodmethan sind die ermittelten Kontaktwinkel identisch und statistisch gesehen der gleichen Grundgesamtheit zuzuordnen. Dem hingegen zeigen die Messungen mit Formamid, Glycerin und Dimethylsulfoxid deutliche Unterschiede. Da beide Materialien hydrophob sind, kann eine Adsorptionsschicht als Ursache ausgeschlossen werden. Als Möglichkeit sollte daher ein unterschiedliches Verhalten von PTFE und der PTFE-ähnlichen funktionellen Gruppe in Betracht gezogen werden. Interessant ist dieses Verhalten besonders im Hinblick auf die Bestimmung von Oberflächenenergien der Feststoffe im folgenden Abschnitt.

Zur allgemeinen Bewertung der erhalten Messergebnisse durch Kontaktwinkelmessung lässt sich sagen, dass diese prinzipiellen Schwankungen unterliegen. Dazu gehören neben den äußeren Einflüssen wie Temperatur und Luftfeuchte weiterhin Fehler durch den Anwender. Einerseits ist der Tropfen bei dem genutzten Gerät mit Hand auf des Substrat zu geben, woher eine gewisse Schwankung in der Durchführung resultiert. Weiterhin ist die Tropfenkontur, welche vom Programm gefunden wird, stark vom Fokus der Kamera und der äußeren Lichtverhältnisse abhängig. Somit ist die Kontaktwinkelmessung zwar eine einfache, aber auch fehleranfällige Messmethode. Trotz der möglichen Probleme sind die erhalten Daten solide genug, um zumindest Tendenzen darstellen zu können. Exakte Angaben von Ober- und Grenzflächenenergien sollten hingegen mit Vorsicht betrachtet werden. Dabei ist allerdings zu beachten, dass neben den gemessenen Kontaktwinkeln die Wahl der Methode zur Berechnung der Ober- und Grenzflächenenergien ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis haben kann.

4.1.2 Bestimmung der Oberflächenenergie der Feststoffe

Aufbauend auf den Kontaktwinkelmessungen im vorangegangenen Abschnitt, werden die Oberflächenenergien der eingesetzten Materialien bestimmt. Dazu werden die verschiedenen, im Abschnitt 2.2.2.2 in der Theorie beschriebenen, Methoden angewandt und die Ergebnisse verglichen. Da für weiterführende Berechnungen die polaren und dispersen Komponenten benötigt werden, kommen im Folgenden nur Methoden zum Einsatz, die eine Ermittlung dieser Komponenten erlauben. Dazu gehört die Methode nach FOWKES (Gleichung (2.2.29)), mit deren Hilfe der disperse Anteil bestimmt werden kann. Weiterhin kommt das Modell nach OWRK für die Aufteilung in disperse und polare Komponenten zum Einsatz. Dabei werden beim OWRK-Modell drei mögliche verschiedene Lösungsansätze benutzt und verglichen. Einerseits wurde bei OWRK (1) nur auf die Kontaktwinkel mit Wasser und Diiodmethan zurückgegriffen. Dies ist die minimale Voraussetzung zur Bestimmung der Oberflächenenergie mit diesem Modell. Bei OWRK (2) werden zusätzlich die Kontaktwinkel von Ethylenglycol genutzt und das Gleichungssystem durch die Minimierung der Fehlerquadrate gelöst (Gleichung (2.2.30)). Beim dritten Ansatz (3) werden ebenfalls die drei Flüssigkeiten genutzt, die Ermittlung der Oberflächenenergie erfolgte aber durch die grafische Lösung nach DIN [41] (Gleichung (2.2.31)).

Als weiterer Ansatz wird die Theorie nach VAN OSS angewandt (Gleichung (2.2.32)), um auch die Aufteilung der polaren Komponenten zu ermitteln. Hierbei werden ebenfalls drei verschiedene Ansätze zur Berechnung der Oberflächenenergie genutzt. Bei der Methode VAN OSS (1) werden die Kontaktwinkel von Wasser, Diiodmethan und Ethylenglycol genutzt. Bei VAN OSS (2) wird Ethylenglycol gegen Glycerin getauscht und bei VAN OSS (3) flossen, soweit vorhanden, die Kontaktwinkel von Wasser, Diiodmethan, Ethylenglycol sowie Glycerin und Formamid ein. Die Berechnung der Oberflächenenergie erfolgt anschließend jeweils durch die Minimierung der Fehlerquadrate des Gleichungssystems.

Die Abbildung 4.1.4 zeigt die Ergebnisse der Oberflächenenergiebestimmung. Für die beiden Messreihen mit Aluminiumoxid zeigt sich, dass die Ergebnisse für die gesamte Oberflächenenergie im Bereich zwischen 30 bis 60 mJ/m² liegen. Weiterhin wird deutlich, dass die Methode nach VAN OSS für beide Messreihen mit Aluminiumoxid kleinere Werte liefert. Auch ist zu erkennen, dass die Unterschiede zwischen den drei OWRK-Methoden kleiner sind als zwischen den drei Lösungen nach VAN OSS. Im Falle von PTFE und dem beschichteten Aluminiumoxid schwanken die Werte hingegen wesentlich weniger und liegen wie erwartet im gleichen Bereich der Oberflächenenergie.

Um die starken Schwankungen der Oberflächenenergie bei den beiden Messreihen mit Aluminiumoxid erklären zu können, werden die Oberflächenenergien im Folgenden in

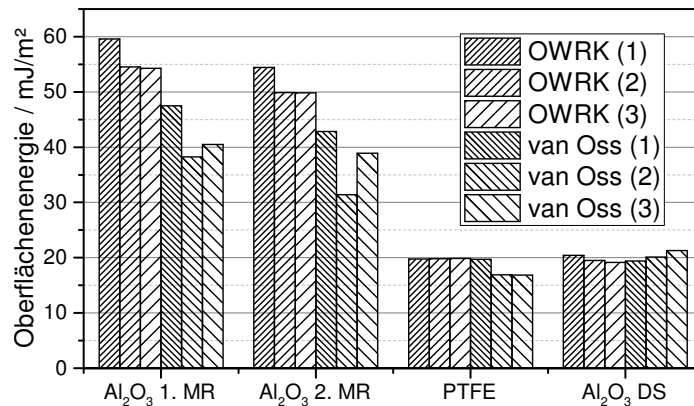


Abbildung 4.1.4: Mit Hilfe der Modelle nach OWRK und VAN OSS berechnete Oberflächenenergien der genutzten Feststoffe; die Nummern stehen für verschieden Auswertemethoden der einzelnen Modelle wie im Text beschrieben

ihre Anteile aufgeteilt. Abbildung 4.1.5 zeigt die mit Hilfe der verschiedenen Methoden berechneten dispersen Anteile der Oberflächenenergie. Im Allgemeinen liegen die dispersen Oberflächenenergien nach FOWKES sowie den unterschiedlichen Auswertemethoden nach OWRK und VAN OSS im gleichen Größenbereich. Für die beiden unpolaren Feststoffe PTFE und das beschichtete Aluminiumoxid sind, wie zu sehen, die dispersen Oberflächenenergien gleich den Gesamtenergien aus Abbildung 4.1.4. Die Schwankungen der beiden Messreihen mit Aluminiumoxid sind im Vergleich zur Gesamtenergie geringer, auch liegen die Werte der beide Messreihen näher aneinander als bei der gesamten Oberflächenenergie. Die Erklärung für die starken Schwankungen der Gesamtenergie sind daher in der polaren Oberflächenenergie zu suchen.

Aus Abbildung 4.1.6 ist deutlich zu erkennen, dass die OWRK Ansätze ähnliche polare Energien liefern, während VAN OSS (1) im Vergleich niedrigere und VAN OSS (2) sowie (3) keine polaren Oberflächenenergien ergeben. Dies deutet auf fehlerhafte Messungen oder Probleme beim Lösen des Gleichungssystems hin. Abbildung 4.1.7 verdeutlicht dieses Problem durch das Aufteilen der polaren Komponenten in deren positive und negative Anteile. Wie zu erkennen, ergeben sich für Aluminiumoxid hohe negative polare Oberflächenenergien mit einen verschwindend geringen positiven Anteil. Durch die Berechnung der polaren Oberflächenenergie mit Hilfe des geometrischen Mittels geht diese, wenn eine Komponente gegen null geht, ebenfalls gegen null. Somit erhält man einen monopolaren Feststoff, der allerdings rein rechnerisch eine gesamte polare Oberflächenenergie von null aufweist.

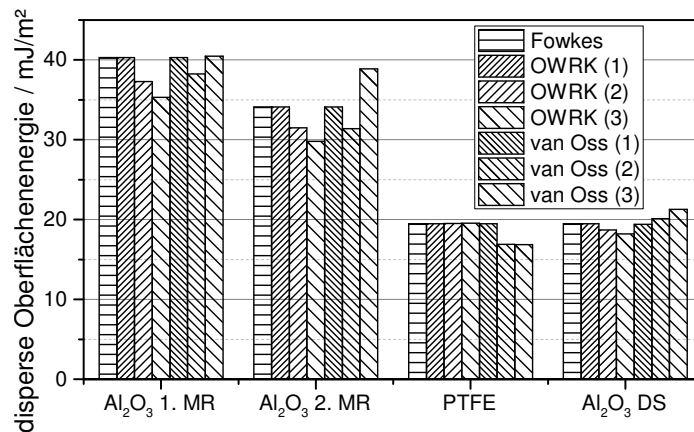


Abbildung 4.1.5: Berechnete disperse Oberflächenenergie der Feststoffe nach FOWKES, OWRK und VAN OSS

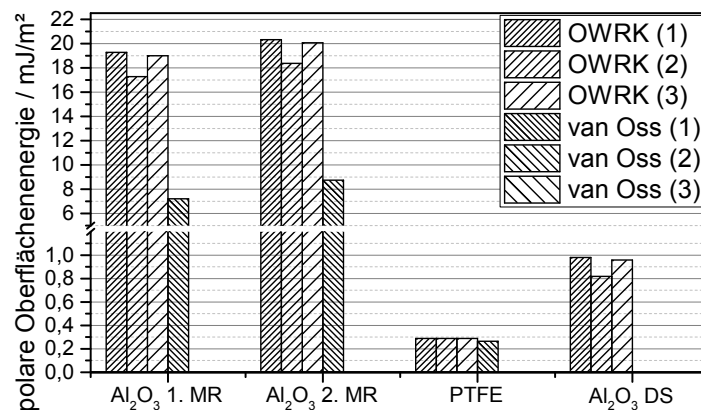


Abbildung 4.1.6: Berechnete polare Oberflächenenergie der Feststoffe nach den verschiedenen Ansätzen von OWRK und VAN OSS

Dies ist ein Problem des VAN OSS Ansatzes, der für die polaren Komponenten die Mischungsregeln von den dispersen Wechselwirkungen übernommen hat. Allerdings gibt es dafür keine theoretische Grundlage. Weiterhin ist der VAN OSS Ansatz dafür bekannt, bei unterschiedlichen Flüssigkeitskombinationen unterschiedliche Ergebnisse zu liefern. Dies liegt nach DELLA VOLPE an der hohen Empfindlichkeit des Gleichungssystems auf leicht abweichende Messwerte [38]. Aus diesem Grund ist es wichtig, sich bei der Auswertung nach VAN OSS auf einen Satz von Flüssigkeiten festzulegen. Der weiterhin bestehende Unterschied beim polaren Anteil der Oberflächenenergie zwischen dem VAN OSS (1)-Ansatz

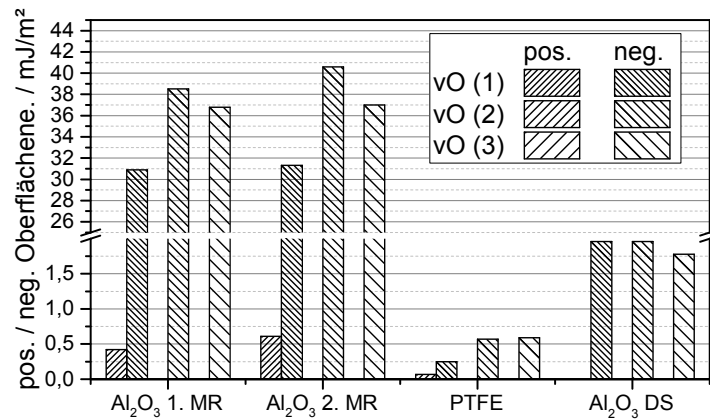


Abbildung 4.1.7: Berechnete positive und negative polaren Oberflächenenergien der Feststoffe nach den verschiedenen Ansätzen der Theorie nach VAN OSS

und den OWRK-Modellen ist damit zu begründen, dass beide auf Unterschiedlichen Annahmen beruhen. VAN OSS geht davon aus, dass nur eine polar positive Komponente mit einer anderen polar negativen Komponente wechselwirken kann. Beim OWRK-Modell hingegen fehlt diese Unterscheidung in positiv und negativ, und jede polare Komponente wechselwirkt unabhängig ihrer Polarität mit einer anderen.

Schließlich kann zur Bestimmung des dispersen Anteils der Oberflächenenergie sowohl das Modell nach FOWKES als auch nach OWRK und VAN OSS herangezogen werden. Sie liefern alle ähnliche Ergebnisse, da sie für die dispersen Anteile alle die gleiche theoretische Grundlage nutzen. Die Ergebnisse für die polaren Anteile hängen hingegen stark von den genutzten Modellen ab, da diese unterschiedliche theoretische Voraussetzungen haben. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Kontaktwinkel mit Wasser, Diiodmethan und Ethylenglycol zur Berechnung der Oberflächenenergie nach VAN OSS herangezogen. Diese Kombination liefert die kleinsten quadratischen Abweichungen beim VAN OSS-Modell. Der Vorzug gegenüber dem OWRK-Modell ist damit zu begründen, dass diese Oberflächenenergien die Basis für die im Kapitel 2.3.2 eingeführten Berechnungen der hydrophoben Wechselwirkungen sind.

Tabelle 4.1.3 listet die für die Berechnungen in der Arbeit verwendeten Oberflächenenergien auf. Im Anhang C.1 in Tabelle C.1.3 sind die mit Hilfe der weiteren Methoden berechneten Ergebnisse zu finden. Die Werte für das Aluminiumoxid sowie für das beschichtete Aluminiumoxid werden für die Modellierung der gemessenen Haftkräfte benötigt.

Hingegen dienen die Oberflächenenergien für PTFE als Vergleichswerte für die Silanbeschichtung des Aluminiumoxids. Da deren funktionelle Gruppen PTFE ähneln, sollte das beschichtete Aluminiumoxid vergleichbare Oberflächenenergien liefern (siehe Anhang B.2).

Tabelle 4.1.3: Ermittelte Oberflächenenergieanteile der untersuchten Feststoffe nach VAN OSS mit Hilfe der Flüssigkeiten Wasser, Ethylenglycol und Diiodmethan

Material	Oberflächenenergie in mJ/m ²				
	γ^d	γ^+	γ^-	γ^p	γ
Aluminiumoxid	34,1	0,6	31,3	8,7	42,8
besch. Aluminiumoxid	19,4	0	2,0	0	19,4
PTFE	19,5	0,1	0,2	0,3	19,7

In der Literatur sind keine Angaben zu den einzelnen polaren Anteilen bei der Oberflächenenergie von Aluminiumoxid zu finden. Jedoch liegen die gemessenen Werte für den dispersen und gesamt polaren Anteil und damit ebenfalls die gesamte Oberflächenenergie im richtigen Bereich [55, 103]. Die gemessenen Werte für das beschichtete Aluminiumoxid und dem PTFE liegen ebenfalls im Bereich der Literaturwerte [10, 12].

4.1.3 Selektive Adsorption an der Grenzfläche

Wie bereits aus den theoretischen Betrachtungen in Kapitel 3.2.1 bekannt, weisen Gemische aus einem Alkohol und Wasser kein ideales Verhalten auf. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit das Verhalten der Gemische untersucht. Abbildung 4.1.8 zeigt den Verlauf des gemessenen Kontaktwinkels zwischen dem Ethanol/Wasser-Gemisch und dem beschichteten Aluminiumoxid als Funktion des Molanteils Ethanol. Ebenfalls dargestellt ist die daraus berechnete Grenzflächenenergie zwischen dem Gemisch und dem beschichteten Aluminiumoxid. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der YOUNG-Gleichung (siehe Kapitel 2.2.2.1). Dabei ist darauf zu achten, dass sich mit einer Änderung der Ethanolkonzentration auch die Oberflächenspannung des Flüssigkeitsgemisches ändert (siehe Abbildung 3.2.1 in Kapitel 3.2.1).

Die gestrichelte Linie stellt den idealen Verlauf der Grenzflächenenergie dar. Dabei werden die Annahmen getroffen, dass der Anteil an Ethanol an der Grenzfläche gleich dem Anteil in der Bulkphase ist und der Flächenbedarf der Moleküle an der Grenzfläche

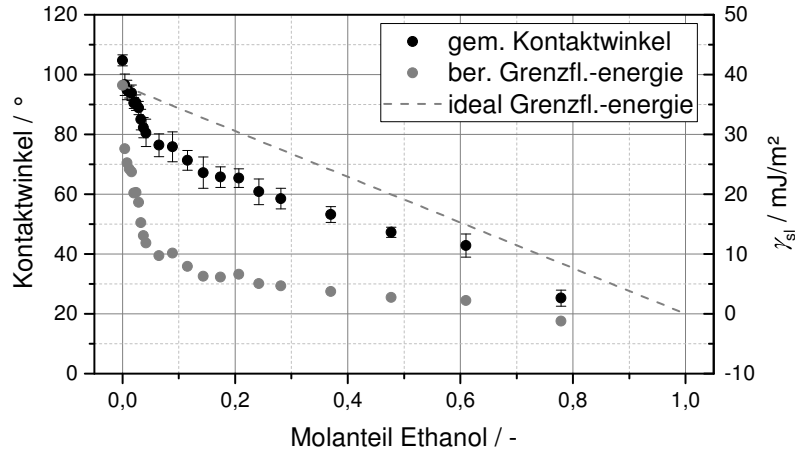


Abbildung 4.1.8: Gemessener Kontaktwinkel sowie die daraus berechnete Grenzflächenenergie des Ethanol/Wasser-Gemisches auf dem beschichteten Aluminiumoxid

ungefähr gleich ist. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, kann nach dem Modell von CASSIE und BAXTER siehe (Kapitel 2.2.3) Gleichung (4.1.1) abgeleitet werden, nach der sich die Grenzflächenenergie aus den flächengewichteten Grenzflächenenergien zwischen den Reinphasen und dem beschichteten Aluminiumoxid zusammensetzt. Dabei ist S_{EtOH} der Anteil an Ethanolmolekülen an der Grenzfläche und wird als Sättigung bezeichnet.

$$\gamma_{\text{sl}}(S_{\text{EtOH}}) = \gamma_{\text{sl,Wasser}} (1 - S_{\text{EtOH}}) + \gamma_{\text{sl,EtOH}} S_{\text{EtOH}} \quad (4.1.1)$$

Die Abweichung zwischen dem gemessenen und dem idealen Verlauf der Oberflächenenergie ist durch eine selektive Anlagerung des Alkohols an der Grenzfläche zu erklären. Diese geschieht, weil die Grenzflächenenergie zwischen Ethanol und dem beschichteten Aluminiumoxid bei ca. 0 mJ/m^2 liegt, während sie für Wasser einen Wert von 38 mJ/m^2 aufweist. Somit ist die Anlagerung des Ethanols aus der flüssigen Bulkphase energetisch günstiger. Durch das Einsetzen der Grenzflächenenergien für reines Wasser $\gamma_{\text{sl,Wasser}}$ und reinen Ethanol $\gamma_{\text{sl,EtOH}}$ in Gleichung (4.1.1) und dem Umstellen nach S_{EtOH} kann die Sättigung von Ethanol an der Grenzfläche aus der gemessenen Grenzflächenenergie bestimmt werden.

$$S_{\text{EtOH}} = \frac{\gamma_{\text{sl,Wasser}} - \gamma_{\text{sl}}}{\gamma_{\text{sl,Wasser}} - \gamma_{\text{sl,EtOH}}} \quad (4.1.2)$$

Abbildung 4.1.9 zeigt die berechnete Ethanolsättigung an der Grenzfläche zwischen dem beschichteten Aluminiumoxid und dem Ethanol/Wasser-Gemisch. Es zeigt sich ein

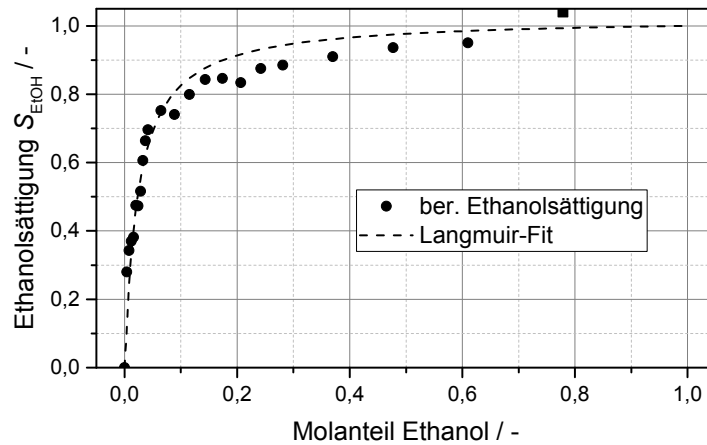


Abbildung 4.1.9: Berechnete Ethanolsättigung an der Grenzfläche des Ethanol/Wasser-Gemisches und dem beschichteten Aluminiumoxid sowie die funktionelle Beschreibung durch die LANGMUIR-Funktion

starker Anstieg der Sättigung bei geringen Molanteilen Ethanol mit einer anschließenden Annäherung an $S_{\text{EtOH}} = 1$. Da es sich bei diesem Prozess um eine Adsorption der Ethanolmoleküle an der Phasengrenzfläche handelt, sollte das Verhalten durch eine Adsorptionsisotherme beschreibbar sein. Wie in Abbildung 4.1.9 zu erkennen ist, kann zur Beschreibung der Sättigung die Funktion der LANGMUIR-Isotherme (4.1.3) genutzt werden. Dabei sind a und k_{Ads} die Parameter der Gleichung, die die maximale Beladung sowie den Adsorptionskoeffizienten beschreiben:

$$S_{\text{EtOH}} = \frac{a k_{\text{Ads}} x_{\text{EtOH}}}{1 + k_{\text{Ads}} x_{\text{EtOH}}} \quad (4.1.3)$$

Mit der Nebenbedingung $S_{\text{EtOH}}(x_{\text{EtOH}} = 1) = 1$, kann der Parameter a als Funktion von k_{Ads} geschrieben und die LANGMUIR-Gleichung zu folgender Form vereinfacht werden:

$$S_{\text{EtOH}} = \frac{(1 + k_{\text{Ads}}) x_{\text{EtOH}}}{1 + k_{\text{Ads}} x_{\text{EtOH}}} \quad (4.1.4)$$

Somit reicht der Adsorptionskoeffizient k_{Ads} aus, um das Verhalten des Gemisches beschreiben zu können. Die LANGMUIR-Isotherme geht dabei von einer Adsorption der Moleküle als Monoschicht aus. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass sich die einzelnen adsorbierten Moleküle nicht gegenseitig beeinflussen [46]. Ähnliche Ergebnisse zur Anlagerung von Alkoholen an hydrophoben Grenzflächen sind ebenfalls in der Literatur zu finden. BALLAL und CHAPMAN simulierten das Verhalten von Alkohol/Wasser Gemischen an

Tabelle 4.1.4: Ermittelte Adsorptionskoeffizienten für verschiedene Alkohol/Wasser-Gemische zur Beschreibung der Alkoholsättigung an der Grenzfläche mit Hilfe der LANGMUIR-Isotherme

Feststoff	Alkohol	Adsorptionskoeffizient
		k_{Ads}
Al ₂ O ₃ DS	Methanol	6,5
	Ethanol	41,5
	Isopropanol	41,9
	n-Propanol	136,3
PTFE	Ethanol	35,6

hydrophoben Grenzflächen. Sie erhielten als Ergebnis ebenfalls eine selektive Anlagerung der Alkoholmoleküle an der Grenzfläche mit einem ähnlichen Verlauf der Sättigung als Funktion des Molanteils [8]. Weiterhin wiesen KANDA et al. durch hochaufgelöste Rasterkraftaufnahmen die Anlagerung von Monoschicht aus Alkoholen an der Grenzfläche nach [96]. Somit ist die Annahme einer LANGMUIR-Isotherme auf Basis der Ergebnisse vertretbar [56, 57].

Für den Fall eines Ethanol/Wasser-Gemisches und dem beschichteten Aluminiumoxid beträgt der Wert des Adsorptionskoeffizienten $k_{\text{Ads}} = 41,5$. Tabelle 4.1.4 zeigt die zum Vergleich ermittelten Adsorptionskoeffizienten für verschiedene Alkohole auf beschichtetem Aluminiumoxid sowie Ethanol auf PTFE als Feststoffoberfläche. Im Anhang C.1 in Abbildung C.1.2 sind die Messwerte und die zugehörigen LANGMUIR-Fits dargestellt. Es ist zu erkennen, dass eine längere unpolare Kette zu einer Erhöhung des Adsorptionskoeffizienten und somit zu einer höheren Affinität des Alkohols zur Oberfläche führt. Dieser Effekt ist auch als TRAUBESche-Regel bekannt [113].

Der starke Unterschied zwischen Isopropanol und n-Propanol ist durch die Lage der polaren funktionellen Gruppe zu erklären. Bei n-Propanol befindet sich diese am ersten C-Atom, während sie bei Isopropanol am mittleren C-Atom sitzt. Damit ist in jede Richtung der Kette nur ein unpolares C-Atom und der Adsorptionskoeffizient ist ähnlich dem von Ethanol.

Vergleicht man die beiden Feststoffoberflächen, liegen die Adsorptionskoeffizienten wie erwartet in einem ähnlichen Bereich, da die funktionellen Gruppen der Beschichtung der Struktur von PTFE entsprechen. Eine deutliche Abweichung im Verhalten der Beschichtung zu PTFE würde hingegen auf eine fehlerhafte Beschichtung hinweisen.

4.2 Interpartikuläre Wechselwirkungen

Im folgenden Kapitel werden die erhalten Kraft-Abstands-Kurven vorgestellt, analysiert und interpretiert. Darauf aufbauend werden Verteilungen der Haftkräfte und -energien sowie deren Mechanismen erstellt. Anschließend werden die erhaltenen Messwerte im Hinblick auf ihre Abhängigkeiten untersucht.

4.2.1 Auswertung der Kraft-Abstands-Kurven

Die Auswertung der ermittelten Kraft-Abstands-Kurven erfolgte automatisiert anhand verschiedener Kriterien. Abbildung 4.2.1 zeigt beispielhafte Messkurven mit unterschiedlichen Merkmalen. Die linke Abbildung zeigt den Hinweg und die rechte den zugehörigen Rückweg des Partikels. Der Abstand entspricht dem Abstand des Partikels zur Substratoberfläche und die Kraft ist, wie in der Literatur üblich, auf den Partikelradius normiert, um eine gute Vergleichbarkeit zu erhalten. Das Ziel der folgenden Charakterisierung ist die Einteilung der erhalten Kraft-Abstands-Kurven in verschiedene Wechselwirkungsmechanismen. Dazu zählen Haftkräfte auf Grund von VAN DER WAALS-Wechselwirkungen und polaren Interaktionen sowie kapillare Kräfte durch gasgefüllte Brücken durch Nanobubbles.

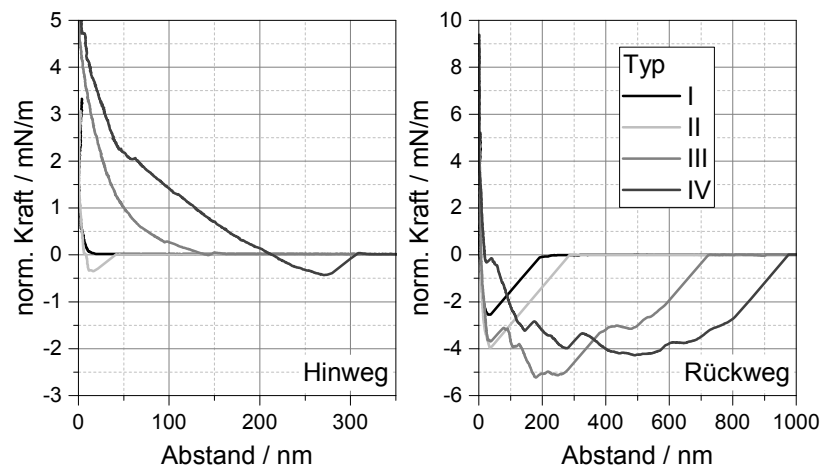


Abbildung 4.2.1: Einteilung der Kraft-Abstands-Kurven anhand verschiedener Charakteristiken; Typ I - kein sichtbarer snap-in beim Hinweg und keine sichtbare Kapillarwirkung während des Rückweges; Typ II - snap-in aber keine Kapillarwirkung; Typ III - kein snap-in aber ein deutlicher Kapillareffekte beim Rückweg; Typ IV - snap-in und Kapillareffekte

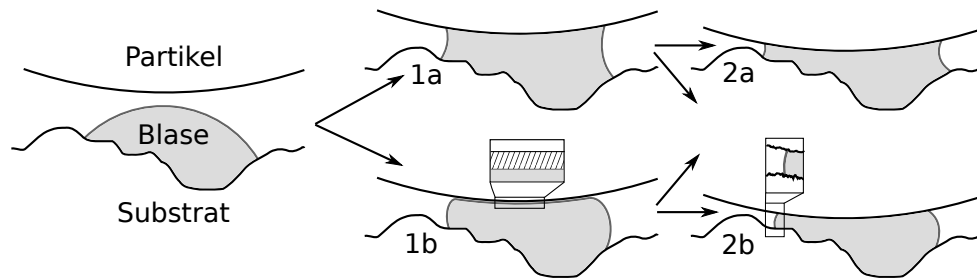


Abbildung 4.2.2: Modellvorstellung zur Ausbildung von Gaskapillaren auf Grund von Nanobubbles auf einer rauen Substratoberfläche bei der Annäherung eines Partikels

Typ I repräsentiert die Kraft-Abstands-Kurve einer Interaktion zwischen dem Partikel und dem Substrat ohne die Ausbildung einer Gaskapillare. Auf Grund der hohen Substratrauheit ist die Haftkraft stark vermindert und es bildet sich kein snap-in während der Partikelannäherung aus. Beim anschließenden Rückweg wird das Partikel an der Substratoberfläche gehalten, bis die Kraft durch die Cantileverauslenkung der Haftkraft entspricht und das Partikel in einem Satz von der Oberfläche springt. Da weder der Hin- noch der Rückweg Kapillareffekte aufzeigt, kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Fall nur VAN DER WAALS- und polare Kräfte wirken.

Typ II hingegen zeigt einen deutlichen snap-in während der Annäherung bei einem Abstand von 40 nm von der Substratoberfläche. Da weder die VAN DER WAALS-Kraft noch polare Wechselwirkungen eine solche Reichweite haben, kann davon ausgegangen werden, dass an dieser Stelle eine Kapillarbrücke durch Nanobubbles gebildet wurde. Dies ist schematisch in Abbildung 4.2.2 dargestellt. Sobald das Partikel die Blase berührt, zieht sich das Wasser vom Partikel zurück und die Blase baut einen direkten Kontakt zum Partikel auf (1a). Anschließend wird das Partikel zur Substratoberfläche gezogen (2a). Beim Rückweg wird der Cantilever wieder bis zum Erreichen der Haftkraft ausgelenkt und das Partikel springt in die Ruheposition. Die vorher ausgebildete Gaskapillare wird in diesem Moment zerstört.

Bei Typ III ist während der Annäherung kein snap-in, sondern eine abstoßende Kraft zu sehen. Dies wird in Abbildung 4.2.2 durch (1b) dargestellt. In diesem Fall behindert ein Wasserfilm zwischen Partikel und Blase die spontane Benetzung. Durch die weitere Annäherung des Partikels wird die Blase gedrückt und es entsteht eine abstoßende Kraft. Der Wasserfilm implodiert spätestens, wenn das Partikel nahezu die Substratoberfläche berührt und es bildet sich an diesem Punkt eine Kapillare zwischen dem Partikel sowie der Substratoberfläche aus. Dies ist im Rückweg deutlich an der Kraft-Abstands-Kurve

durch den zackenhaften Auf- und Abbau der Kraft zu erkennen. Dieser entsteht, wenn das Partikel von der Oberfläche gezogen wird, und die Dreiphasenlinie sprunghaft auf den Oberflächen wandert. Dieser Effekt ist ebenfalls bei der Modellierung der Kapillarkräfte in Kapitel 5.2 zu sehen.

Typ IV zeigt einen snap-in während der Annäherung und einen deutlichen Kapillareffekt während des Zurückziehens. Der snap-in ist in diesem speziellen Fall weit von der Oberfläche entfernt und es baut sich anschließend eine abstoßende Kraft auf. Dies wird in Abbildung 4.2.2 durch (2b) dargestellt. In diesem Fall hat die Blase das Partikel benetzt, die Dreiphasenlinie hängt aber an den Rauheiten der Oberflächen fest. Somit kann diese nicht wandern und es entsteht eine abstoßende Kraft. Der Rückweg entspricht in diesem Fall wieder Typ III.

Die Einteilung in die verschiedenen Typen ist dabei nur beispielhaft zu verstehen. Sie dient nur zur Verdeutlichung der möglichen Kraft-Abstands-Kurven. Die Aufteilung verschiedener Kurven erfolgte automatisiert mit Hilfe eines dafür geschriebenen MATLAB Programms. Dieses ist in der Lage sowohl snap-ins als auch das sprunghaft Verhalten der Kapillaren während des Wegbewegens des Partikels zu erkennen. Darauf aufbauend erfolgt eine Einteilung der Messwerte in Haftkräfte durch Kapillarbrücken und Haftkräfte durch VAN DER WAALS-Kräfte und polare Wechselwirkungen. Weiterhin ermittelt das Programm die Haftkraft sowie die Haftenergie zwischen dem Partikel und dem Substrat. Zusätzlich wird eine Korrektur der Kraft-Abstand-Kurven durchgeführt, die den Anstieg der Kraft bei Kontakt zwischen Substrat und Partikel der Federkonstante angleicht und somit Temperaturdrifts während der Messung ausgleicht.

4.2.2 Haftmechanismen und Haftkraftverteilungen

Im Folgenden werden Aussagen zur Wahrscheinlichkeit der einzelnen Haftmechanismen, basierend auf der Charakterisierung der Kraft-Abstand-Kurven, getroffen. Weiterhin werden anhand von Beispielen die Verteilungen der Haftkräfte und -energien beschrieben, die auf Grund der hohen Rauheit der Oberflächen entstehen.

4.2.2.1 Anteile und Wirkungen der verschiedenen Haftmechanismen

Aufbauend auf der vorgestellten Charakterisierung der Kraft-Abstands-Kurven können statistische Aussagen zur Häufigkeit der einzelnen Haftmechanismen erfolgen. Abbildung 4.2.3 zeigt die ermittelten Wahrscheinlichkeiten verschiedener Haftmechanismen im Fall von beschichtetem Aluminiumoxid und Wasser als Umgebungsmedium. Bei ca. 45 %

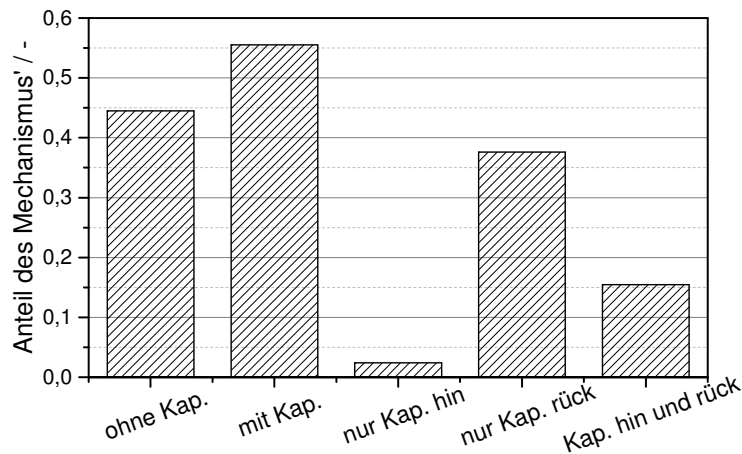


Abbildung 4.2.3: Detaildarstellung der beobachteten Mechanismen bei beschichteten Aluminiumoxid in Wasser

der ausgewerteten Kraft-Abstands-Kurven wurden weder während der Annäherung noch während des Zurückziehens kapillare Wechselwirkungen registriert. Daraus ergibt sich, dass in ca. 55 % der Fälle kapillare Wechselwirkungen für die Haftkraft verantwortlich sind. Von diesen wiesen 15,5 % sowohl einen snap-in während der Annäherung als auch mehrfache Kraftsprünge während des Wegbewegens auf. Dem hingegen ergab die Auswertung der Kurven bei nur 2,5 % der Messungen einen snap-in ohne sprunghafte Kraftverläufe beim Zurückziehen.

Ein entgegengesetztes Verhalten ließ sich bei ca. 38 % der Fälle feststellen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass viele kapillare Wechselwirkungen erst während des Kontaktes ausgebildet werden. Dies ist dadurch zu erklären, dass auf Grund der schlechten Benetzung eine Triebkraft existiert, welche die Umgebungsflüssigkeit aus dem Kontaktbereich zieht. Da sich bei schlechter Benetzung in den Porentälern Gasreservoirs in Form von Nanobubbles befinden können, bilden diese einen Keim zum weiteren Ausgasen der in der Umgebungsflüssigkeit gelösten Gase. Dadurch kann die Blase bis zum Kontakt mit dem interagierenden Partikel anwachsen, wodurch eine gasgefüllte Kapillarbrücke gebildet wird [57, 100, 192].

Da für anschließende Modellierung in dieser Arbeit nur zwischen kapillaren und nicht kapillaren Wechselwirkungen unterschieden wird, wird im weiterführenden Teil lediglich eine Aufteilung der Messwerte auf diese beiden Charakteristiken durchgeführt. Abbildung 4.2.4 stellt den Anteil an nicht kapillaren Wechselwirkungen verschiedener Flüssigkeiten als Funktion des Kosinus des Kontaktwinkels dar. Je größer der Kosinus, desto besser

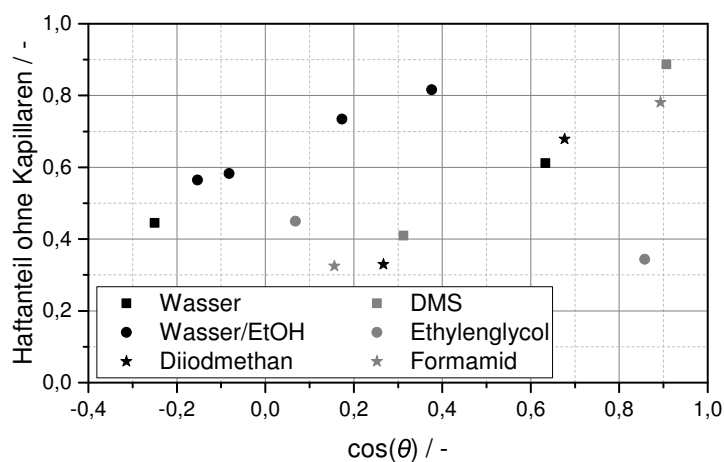


Abbildung 4.2.4: Anteil der nicht kapillaren Haftmechanismen als Funktion der Benetzungseigenschaften

benetzt die angegebene Flüssigkeit das Substrat. Eine bessere Benetzung sollte zu einer geringeren Anzahl an Wechselwirkungen durch gasgefüllte Kapillaren führen und somit die Anzahl an Wechselwirkungen ohne Kapillaren erhöhen. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse in Abbildung 4.2.4 bestätigt.

Bis auf Ethylenglycol zeigen alle Flüssigkeiten bei einer besseren Benetzung eine höhere Anzahl an nicht kapillaren Wechselwirkungen. Eine mögliche Erklärung für den abweichenden Verlauf von Ethylenglycol ist die im Vergleich zu den restlichen Flüssigkeiten hohe Viskosität von 20 mPas. Dadurch sind kleine Gasblasen, die beispielsweise beim Einfüllen in die Messzelle entstehen, stark in ihrer Bewegung gehindert und verbleiben im Ethylenglycol oder an den Oberflächen. Beim Messen kommen die Blasen mit dem Messpartikel in Kontakt und können so kapillare Wechselwirkungen erzeugen. Diese sind Unabhängig von dem Mechanismus der spontanen Blasenbildung bei Kontakt und daher auch bei guter Benetzung vorhanden.

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Flüssigkeiten erklären sich durch die unterschiedlichen Gaslöslichkeiten sowie Oberflächenenergien. Dadurch ergibt sich für jede Flüssigkeit ein anderes Potential zum Ausgasen und somit zur Entstehung von gasgefüllten Kapillaren. Im Allgemeinen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass sich mit schlechterer Benetzung die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung von Gaskapillaren erhöht und somit deren Anteil an den Wechselwirkungen tendenziell steigt.

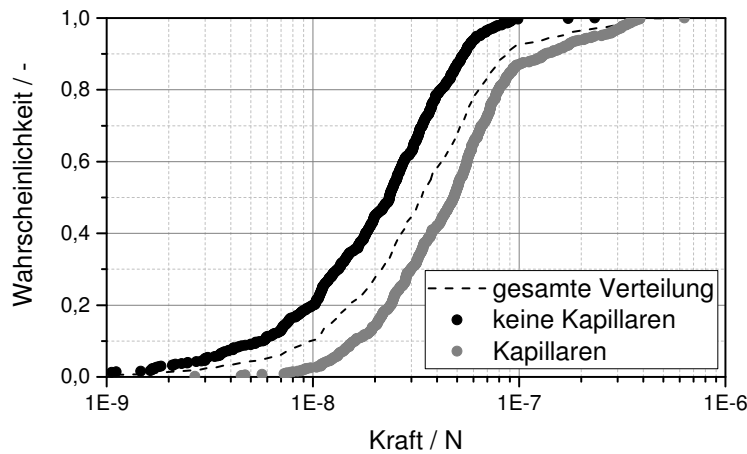


Abbildung 4.2.5: Aufteilung der ermittelten Haftkraftverteilung in Haftkräfte ohne Kapillarkräfte und Haftkräfte durch gasgefüllte Kapillaren für beschichtetes Aluminiumoxid

Der Einfluss von gasgefüllten Kapillaren auf die entstehenden Haftkräfte ist in Abbildung 4.2.5 beispielhaft verdeutlicht. Die schwarze gestrichelte Linie stellt die gemessene kumulative Haftkraftverteilung für beschichtetes Aluminiumoxid in Wasser dar. Sie erstreckt sich über nahezu zwei Größenordnungen von ca. 10^{-9} bis $5 \cdot 10^{-7}$ N. Die schwarzen Punkte repräsentieren die Verteilung der Haftkräfte, bei denen keine kapillaren Wechselwirkungen festgestellt wurden. Sie liegen links von der Gesamtverteilung und erstrecken sich von 10^{-9} bis 10^{-7} N. Dem hingegen liegen die grauen Punkte, die die Haftkräfte mit kapillaren Wechselwirkungen darstellen, rechts von der Gesamtverteilung. Dieses Ergebnis deckt sich mit den theoretischen Überlegungen, nach denen Kapillarkräfte größere Haftkräfte erzeugen als die Wechselwirkungen durch VAN DER WAALS-Kräfte oder Strukturierung durch polare Wechselwirkung.

4.2.2.2 Beschreibung der Haftkraft- und Haftenergieverteilungen

Um mit diskret verteilten Messwerten weiterführende Berechnungen anstellen zu können, ist es zweckdienlich, die Messwerte durch analytische Verteilungsfunktionen zu beschreiben. Für die Verteilung von Haftkräften wird in der Literatur meist die WEIBULL-Verteilung genutzt [64, 65, 76]. Eine weitere, in der Literatur vertretene mögliche Verteilung, ist die logarithmische Normalverteilung [61, 77]. Sie wird typischerweise genutzt, wenn ein multiplikativer Zusammenhang zwischen den einzelnen Einflüssen besteht [102, 150].

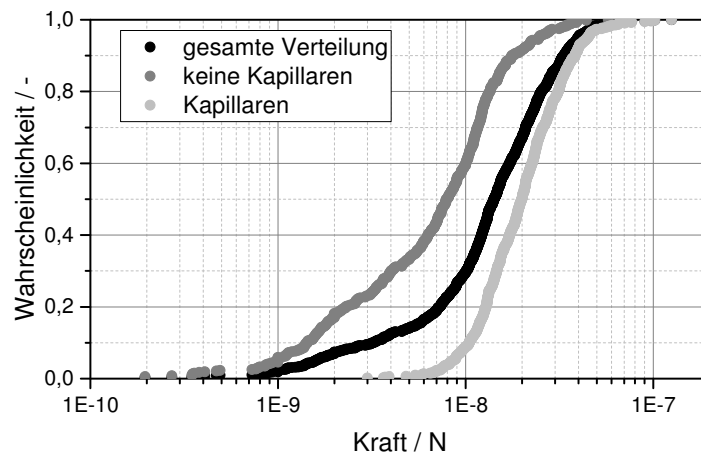


Abbildung 4.2.6: Verteilungen der Haftkräfte beim Kontakt von beschichtetem Aluminiumoxid in Dimethylsulf oxid (DMS); schwarz repräsentiert die Verteilung aller gemessenen Kräfte, grau die Haftkräfte ohne Kapillaren und hellgrau mit Kapillaren

Abbildung 4.2.6 zeigt beispielhaft die Verteilung der gemessenen Haftkräfte von beschichtetem Aluminiumoxid in Dimethylsulfoxid, kurz DMS, da die folgenden Schritte der Auswertung am besten am Beispiel dieser Flüssigkeit gezeigt werden können. Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, wurden die Messwerte in Haftkräfte ohne Kapillaren und Haftkräfte mit Kapillaren aufgeteilt. Um zu überprüfen, ob die gemessenen diskreten Verteilungen einer logarithmischen Normalverteilung oder einer WEIBULL-Verteilung folgen, werden die Verteilungen linearisiert und im entsprechenden Netz dargestellt. Die Linearisierung erfolgt dabei nach der Beschreibung im Anhang A.4.

Abbildung 4.2.7 zeigt das Ergebnis für die logarithmische Normalverteilung. Auf der linken Ordinate sind die Vielfachen der Standardabweichungen aufgetragen und rechts die dazugehörigen Wahrscheinlichkeiten. Wie zu erkennen, folgt aus der Linearisierung der Verteilung eine Streckung dieser an den Rändern. Somit gewinnen die äußeren Bereiche der Verteilung bei der linearen Anpassung an Gewicht und können die Verteilungsparameter verfälschen. Der Vorteil der Linearisierung liegt hingegen darin, dass man neben den statistischen Test weiterhin einen subjektiven Eindruck der Verteilung gewinnen kann. Im gezeigten Fall lassen sich die Messwerte für die kapillaren Wechselwirkungen gut durch die logarithmische Normalverteilung approximieren, während sie für die gesamten Messwerte und Messwerte ohne Kapillaren keine Gerade ergeben und somit nicht approximiert werden können. Ein weiterer Vorteil in der linearisierten Darstellung der logarithmischen Normalverteilung liegt darin, dass man sofort erkennen kann, welche Werte innerhalb der

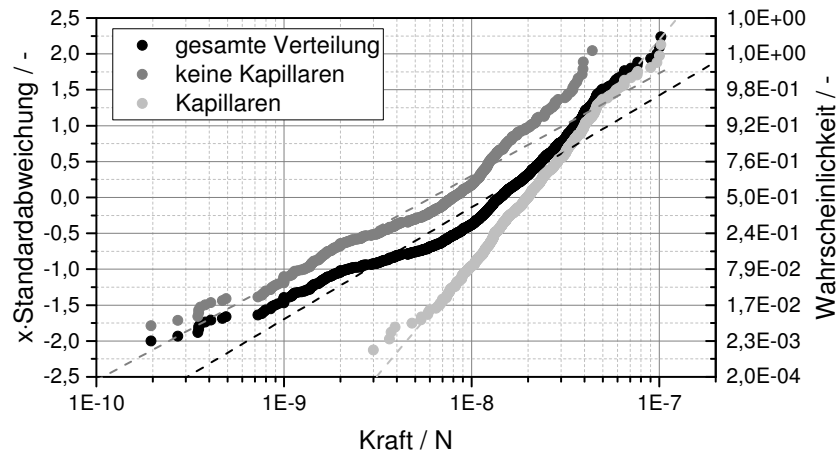


Abbildung 4.2.7: Haftkräfte des beschichteten Aluminiumoxids in DMS aufgetragen im logarithmischen Wahrscheinlichkeitsnetz; die gestrichelten Linien repräsentieren die lineare Anpassung an die Messwerte

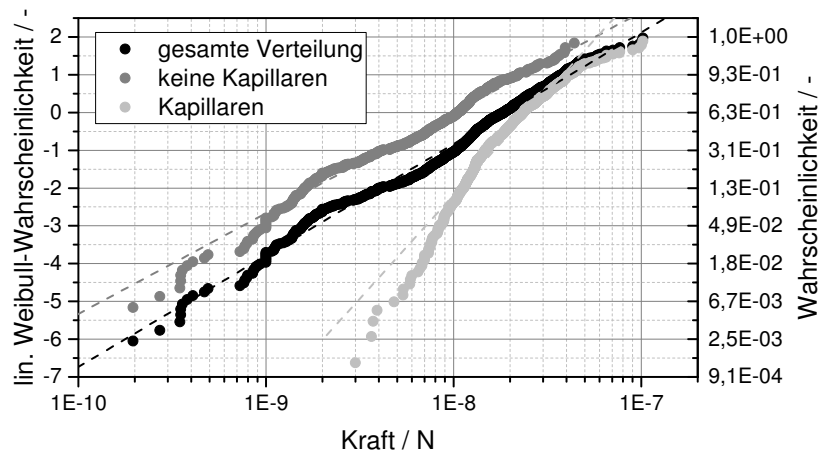


Abbildung 4.2.8: Haftkräfte des beschichteten Aluminiumoxids in DMS aufgetragen im WEIBULL-Netz; die gestrichelten Linien repräsentieren die lineare Anpassung an die Messwerte

Tabelle 4.2.1: Vergleich der Verteilungsparameter für das Beispiel beschichtetes Aluminiumoxid in DMS für die logarithmische Normalverteilung und die WEIBULL-Verteilung, einerseits ermittelt aus der Linearisierung der Verteilung und andererseits mit Hilfe der direkten Anpassung mit MATLAB

Verteilung	Kraftart	Lineare Anpassung		MATLAB	
		μ in $\ln(N)$	σ in $\ln(N)$	μ in $\ln(N)$	σ in $\ln(N)$
log. Normalv.	gesamt	-18,220	1,045	-18,218	0,983
	ohne Kapillaren	-18,911	1,141	-18,907	1,079
	mit Kapillaren	-17,742	0,522	-17,740	0,522
WEIBULL		A in N	B in -	A in N	B in -
	gesamt	1,92E-08	1,281	1,87E-08	1,355
	ohne Kapillaren	1,00E-08	1,156	9,92E-09	1,209
	mit Kapillaren	2,51E-08	2,380	2,56E-08	1,862

einfachen oder zweifachen Standardabweichung liegen. Die Werte zwischen der einfachen Standardabweichung liegen auf der linken Ordinate zwischen -1 und 1 und repräsentieren ca. 84 % der Messwerte.

Die linearisierten WEIBULL-Verteilungen in Abbildung 4.2.8 liefert hingegen ein anderes Ergebnis. Sie zeigen eine gute lineare Approximation der gesamten Messwerte sowie der Messwerte ohne kapillare Wechselwirkungen. Ähnlich der logarithmischen Normalverteilung erzwingt die Linearisierung eine Änderung der Gewichtung der einzelnen Werte. In diesem Fall werden die kleinen Wahrscheinlichkeiten überbewertet und die hohen gestaucht. Dieses Verhalten ist an der rechten Ordinate im Diagramm zu sehen ist. Somit können auch hier die ermittelten Parameter von den realen Parametern abweichen.

Um die Probleme der Linearisierung zu umgehen bietet es sich an, die Verteilungen ohne diesen Umweg an die Messwerte anzupassen. Dies geschieht im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der „Statistik Toolbox“ von MATLAB. Ein Vergleich der Lage- und Breiteparameter der beiden Verteilungen, ermittelt durch lineare Anpassung einerseits und der direkten Anpassung durch MATLAB andererseits, ist in Tabelle 4.2.1 zu finden. Es zeigt sich, dass die lineare Anpassung im Schnitt leicht größere Werte für die Breiteparameter σ bzw. B liefert. Dies liegt in der bereits erwähnten Streckung und Stauchung der Verteilungen durch die Linearisierung begründet. Damit werden die Randbereiche, in denen üblicherweise die Ausreißer der Messwerte liegen, überproportional gewichtet und verbreitern künstlich die Verteilung. Aus diesem Grund wird im Folgenden der direkten Parameterermittlung mit Hilfe von MATLAB der Vorrang gegeben. Die ermittelten Parameter für die Haftkraft als auch für die Haftenergie für alle durchgeführten Haftmessungen sind im Anhang C.2 in den Tabellen C.2.1 bis C.2.4 zu finden.

Um eine Entscheidung treffen zu können, ob die gemessenen Werte von einer vorgegebenen Verteilung gut beschrieben werden oder nicht, gibt es neben dem Eintragen in Verteilungsnetze noch weitere Möglichkeiten. Eine Möglichkeit einer qualitativen Entscheidung bieten statistische Hypothesentests wie der KOLMOGOROW-SMIRNOW-Test, im folgenden KS-Test genannt. Der KS-Test erlaubt den Vergleich einer gemessenen Verteilung mit einer beliebigen vorgegebenen kontinuierlichen Verteilungsfunktion (siehe Anhang A.4: Vergleich zwischen einer Messreihe und einer Verteilung). Ein Vorteil des KS-Tests besteht darin, dass dieser eher sensitiv im mittleren Teil der Verteilung ist, und somit die am Rand liegenden Ausreißer keinen Einfluss auf das Ergebnis haben [150].

Ein Nachteil der statistischen Hypothesentest besteht darin, dass auch bei einem positiven Ergebnis streng genommen noch keine endgültige Aussage darüber zu treffen ist, ob die Messwerte der vorgegebenen Verteilung folgen. Dies liegt daran, dass ein positives Ergebnis des Tests nur heißt, dass nicht genügend Werte vorliegen um die Hypothese abzulehnen [150, 161]. Auf Grund der hohen Anzahl an Messwerten kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die vorgegebenen Verteilungen bei einem positiven Testergebnis hinreichend genau die Messwerte beschreiben.

Um eine quantitative Aussage des Verteilungsvergleiches zu bekommen, können weiterhin andere Methoden wie die Berechnung des mittleren relativen Prognosefehlers MRP angewandt werden. Dieser gibt die mittlere Abweichung der berechneten Verteilung (Prognose) von den tatsächlichen Messwerten an [2]. Somit ist eine quantitative Aussage möglich. Die Ergebnisse des KS-Tests und die MPS -Werte für das Beispiel der Haftkraftverteilung des beschichteten Aluminiumoxids in DMS sind Tabelle 4.2.2 gelistet.

Tabelle 4.2.2: Vergleich der Messwerte mit den vorgegebenen Verteilungen mit Hilfe des KS-Tests sowie Angabe des mittleren relativen Prognosefehlers für das Beispiel der Haftkräfte des beschichteten Aluminiumoxids in DMS

Verteilung	Kraftart	KS-Test	mitt. rel. Prognosef. MRP in %
log. Normalv.	gesamt	negativ	37,7
	ohne Kapillaren	negativ	15,2
	mit Kapillaren	positiv	1,1
WEIBULL	gesamt	negativ	10,1
	ohne Kapillaren	positiv	5,2
	mit Kapillaren	negativ	6,5

Das Ergebnis bestätigt die Annahmen, welche auf Grund der Darstellung der linearisierten Verteilungen in Abbildung 4.2.7 und 4.2.8 getroffen wurden. Die Verteilung

der kapillaren Wechselwirkungen kann mit einer logarithmischen Normalverteilung gut beschrieben werden. Die mittlere Abweichung zwischen der analytischen Funktion und der gemessenen Verteilung liegt bei nur 1,1 %. Das positive Ergebnis des KS-Tests bestätigt die Annahme ebenfalls. Die nicht kapillaren Wechselwirkungen entsprechen hingegen eher einer WEIBULL-Verteilung mit einer mittleren Abweichung von 5,2 %. Auch diese Annahme wird durch einen positiven KS-Test untermauert. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse des KS-Tests sowie die mittleren relativen Prognosefehler für alle durchgeführten Haftkraftmessungen ist im Anhang C.2 in den Tabellen C.2.5 bis C.2.8 zu finden.

Tabelle 4.2.3 zeigt die Quote der positiven Ergebnisse des Hypothesentests sowie den Mittelwert der mittleren relativen Prognosewerte über alle vermessenen Systeme. Die Tabelle bestätigt das Ergebnis, dass die Haftkraftverteilungen ohne kapillare Wechselwirkung am besten mit einer WEIBULL-Verteilung beschrieben werden können. Dies bestätigt auch, wie bereits erwähnt, das Vorgehen in der Literatur, Haftkraftverteilungen mit einer WEIBULL-Verteilung darzustellen. Die WEIBULL-Verteilung kommt typischerweise bei der Beschreibung von Werkstofffestigkeiten zum Einsatz und basiert auf dem Prinzip des schwächsten Gliedes [65, 150]. Da bei einem Bruch eines Werkstoffes Adhäsionskräfte überwunden werden müssen, liegt es nahe, diese Verteilung ebenfalls für Haftkraftverteilungen zu nutzen. Die mittlere Abweichung zwischen den gemessenen Werten und der berechneten Verteilung liegt dabei über alle Versuche gemittelt bei 9,6 %.

Für die Haftkräfte auf Grund kapillarer Wechselwirkungen ist hingegen die logarithmische Normalverteilung mit einer mittleren Abweichung von 5,5 % zu bevorzugen. Somit ist nicht nur eine Einteilung hinsichtlich der Haftmechanismen notwendig, sondern auch eine unterschiedliche Zuordnung der beschreibenden statistischen Verteilungen. Daraus folgt, dass die Verteilung der gesamten Haftkräfte, das heißt ohne Aufteilung in Haftmechanismen, durch eine Kombination einer WEIBULL-Verteilung mit einer logarithmischen Normalverteilung darzustellen ist. Dies erklärt die relativ großen Abweichungen bei dem Versuch, die komplette Verteilung der Haftkräfte mit nur einer dieser beiden Verteilungstypen zu beschreiben.

Schaut man sich anstelle der Haftkräfte die Verteilung der Haftenergien an, erhält man ein anderes Ergebnis. In diesem Fall sind sowohl die kapillaren als auch die nicht kapillaren Wechselwirkungen am ehesten mit einer logarithmischen Normalverteilung zu beschreiben. Allerdings ist die Beschreibung der nicht kapillaren Wechselwirkungen mit der WEIBULL-Verteilung nur unwesentlich schlechter, weshalb sie aus Vergleichsgründen zur Beschreibung der Haftkraft beibehalten wird. Die Unterschiede können dadurch erklärt werden, dass zur Bestimmung der Haftkraft nur das leicht zu ermittelnde Minimum der

Tabelle 4.2.3: Vergleich der gemessenen Haftkraft- und Haftenergieverteilungen mit den analytischen Funktion mit Hilfe des KS-Tests sowie des mittleren relativen Prognosefehlers *MRP*

Verteilung	Kraftart	Haftkraftverteilungen		Haftenergieverteilungen	
		best. KS-Test	mitt. rel. Prognosef. <i>MRP</i>	best. KS-Test	mitt. rel. Prognosef. <i>MRP</i>
		in %	in %	in %	in %
log. Normalv.	gesamt	6,3	33,1	18,8	20,3
	ohne Kap.	40,0	22,0	60,0	9,5
	mit Kap.	40,0	5,9	53,3	8,1
WEIBULL	gesamt	12,5	29,6	6,3	41,2
	ohne Kap.	46,7	10,0	40,0	9,9
	mit Kap.	6,7	14,6	6,7	20,5

Kraft-Abstands-Kurve herangezogen wird, während die Energie über die Integration der Kurve bestimmt wird und somit auch vom Verlauf dieser Kurve abhängt. Probleme, die bei der Ermittlung der Haftenergie aus den gemessenen Kraft-Abstands-Kurven existieren, werden im folgenden Kapitel 4.2.3.1 behandelt.

Letztendlich ist die Beschreibung der Haftkräfte und -energien mit Hilfe der analytischen Verteilungsfunktionen eine Näherungslösung. Sie wird dennoch durchgeführt, um die Brücke zwischen den diskret verteilten Messwerten und einer anschließenden Berechnung zu schlagen.

4.2.3 Zusammenhang zwischen Benetzungseigenschaften und Partikelwechselwirkungen

Um die Zusammenhänge zwischen der Grenzflächenenergie und den Wechselwirkungen darzustellen, wurden einerseits die Grenzflächenenergie durch Variation der Flüssigkeiten und Feststoffe verändert. Andererseits wurde bei dem beschichteten Aluminiumoxid Messreihen mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch aufgenommen. Die nachfolgende Auswertung erfolgt getrennt nach dem aufgetretenen Wechselwirkungsmechanismus.

4.2.3.1 Partikelwechselwirkungen ohne Kapillareffekte

Durch das Beschichten des Aluminiumoxids konnten Oberflächen mit unterschiedlichen Oberflächenenergien, aber ähnlichen Rauheiten erzeugt werden (siehe Kapitel 4.3.1). Somit können ein Einfluss der Rauheit auf die Haftkräfte ausgeschlossen und die erhaltenen Haftkräfte direkt mit den Benetzungseigenschaften korreliert werden (für Rauheitsmessung

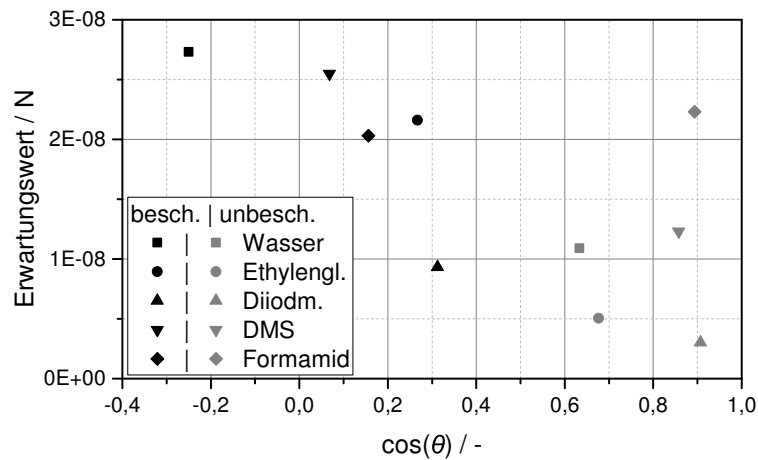


Abbildung 4.2.9: Erwartungswert der Haftkräfte aus der WEIBULL-Verteilung verschiedener Flüssigkeiten für beschichtetes und unbeschichtetes Aluminiumoxid als Funktion des Kosinus des Kontaktwinkels

siehe 4.3.1). Die Werte der folgenden Diagramme sind ebenfalls tabellarisch im Anhang C.2 in Tabelle C.2.9 zu finden.

Abbildung 4.2.9 zeigt die aus den WEIBULL-Verteilungen berechneten Erwartungswerte der verschiedenen Flüssigkeiten für beschichtetes und unbeschichtetes Aluminiumoxid als Funktion des Kosinus des Kontaktwinkels. Je größer dieser ist, desto besser ist die Benetzung des Feststoffes mit der Flüssigkeit. Auf der Abbildung ist zu erkennen, dass eine bessere Benetzung zu einer tendenziell geringeren Haftkraft führt. Dies ist zu erwarten, da eine Verbesserung der Benetzung auch zu einer Verbesserung der Interaktion zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff führt. Theoretisch lässt sich dies damit begründen, dass eine gute Benetzung auch eine geringe Grenzflächenenergien zwischen dem Feststoff und der Flüssigkeit zur Folge hat. Somit sind die HAMAKER-Konstante und auch die polare Wechselwirkungsenergie nach VAN OSS klein, da diese im direkten Zusammenhang zur Grenzflächenenergie stehen. Die Haftkraft wiederum hängt direkt von diesen beiden Wechselwirkungsparametern ab und sollte somit bei besserer Benetzung ebenfalls kleiner werden (zu Haftkräften siehe Kapitel 2.3).

Eine Ausnahme bildet die Flüssigkeit Formamid, welche unabhängig von der Beschichtung die gleichen Haftkräfte liefert. Wie Tabelle B.1.1 im Anhang B.1 zu entnehmen ist, handelt es sich bei Formamid um ein kleines, stark polares Molekül. Möglich ist daher, dass es sich nicht nur an unpolaren Oberflächen, ähnlich wie Wasser strukturiert, sondern auch an polaren Oberflächen, um möglichst geringe Grenzflächenenergien zu haben. Da

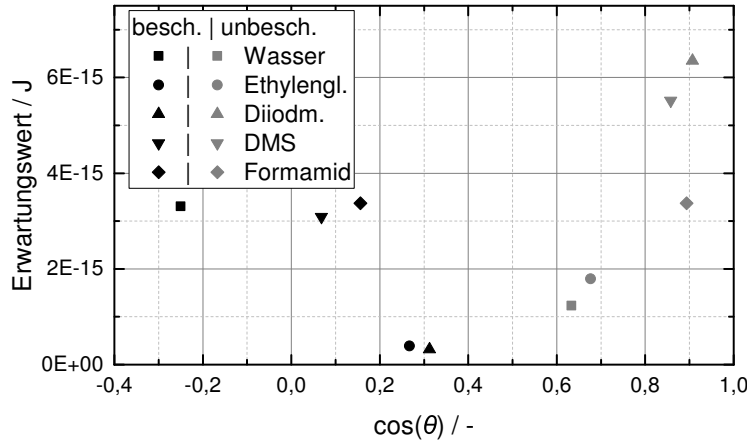


Abbildung 4.2.10: Erwartungswert der Haftenergie aus den WEIBULL-Verteilungen verschiedener Flüssigkeiten als Funktion des Kosinus des Kontaktwinkels

die polaren Wechselwirkungen nach VAN OSS auf eben dieser Strukturierung basieren, würde dies die hohen Haftkräfte bei Formamid auch bei guter Benetzung erklären.

Stellt man anstatt der Haftkraft die Erwartungswerte der Haftenergieverteilungen als Funktion der Kontaktwinkel dar (Abbildung 4.2.10), zeigt sich ein verändertes Bild. Zu aller erst fällt eine Zweiteilung der Messwerte auf. Während die schwarzen Punkte in der Abbildung, welche dem beschichteten Aluminiumoxid entsprechen, dem erwarteten Verlauf kleinerer Haftenergien bei besserer Benetzung folgen, erscheint bei dem nicht beschichteten Material die entgegengesetzte Tendenz. Das widerspricht der prinzipiellen Vermutung, dass die Haftenergie, genau wie die Haftkraft, mit besserer Benetzung kleinere Werte annehmen sollte. Die Erklärung für die Abweichung von der Vermutung ist hauptsächlich in der Bestimmung der Haftenergie zu suchen.

Wie im Kapitel 2.1.1 beschrieben, ist die Haftkraft gleich dem Betrag des Minimums in der aufgenommenen Kraft-Abstands-Kurve und lässt sich somit leicht ermitteln. Die Haftenergie hingegen ergibt sich aus der Integration des Kraftverlaufes. Abbildung 4.2.11 zeigt exemplarisch zwei Verläufe von Kraft-Abstands-Kurven für Aluminiumoxid in trockener und nasser Umgebung. Beide Kurven zeigen ein deutliches Minimum bei ca. 8 nN, jedoch völlig unterschiedliche Verläufe. Während die schwarze Kurve (trocken) ein deutliches Zurückspringen auf die Ruheposition zeigt, verläuft die graue Kurve (nass) deutlich flacher mit mehreren Schwankungen. Diese Schwankungen, weit entfernt von der Substratoberfläche, werden wahrscheinlich von hydrodynamischen Effekten wie Konvektionsströmungen auf Grund von Temperaturunterschieden und viskosen Kräften hervorgerufen [79]. Integriert

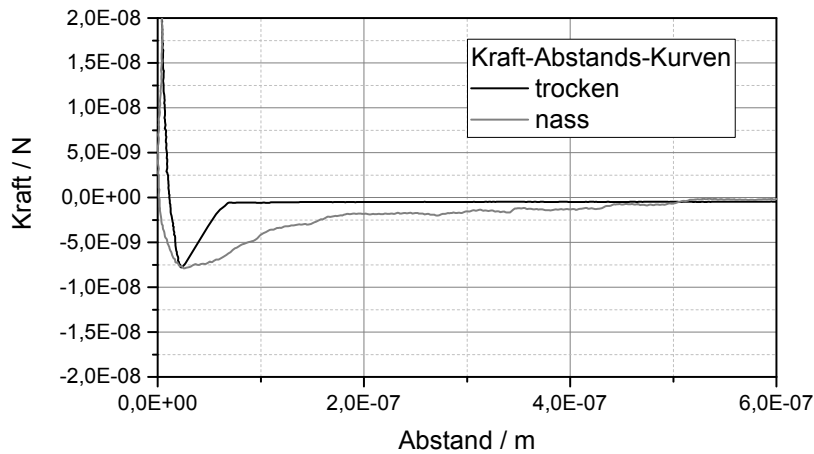


Abbildung 4.2.11: Vergleich zwischen dem typischen Verlauf einer Kraft-Abstands-Kurve für beschichtetes Aluminiumoxid während des Entferns von der Oberfläche in trockener Umgebung (schwarz) und in Wasser

man nun den Kurvenverlauf bis zur Gleichgewichtsposition, wird deutlich, dass die damit gemessene Energie nicht die Haftenergie ist, sondern eine Überlagerung der Energien aller auftretenden Effekte.

Bei der Messung in trockener Umgebung hingegen zeigen sich keine überlagerten Effekte. Jedoch ist auch die bei dieser Messung ermittelte Energie nicht korrekt. Geht man davon aus, dass im Trockenen die Haftkräfte hauptsächlich durch VAN DER WAALS-Kräfte hervorgerufen werden, die eine Reichweite kleiner 10 nm haben, erscheint die Reichweite der ermittelten Kraft von ca. 50 nm als viel zu hoch. Dies liegt daran, dass der genutzte Cantilever auf Grund der geringen zu messenden Haftkräfte eine ebenfalls geringe Federkonstante von $k_C = 0,2 \text{ N/m}$ aufweist. Mit dieser Federkonstante ist auch der maximal darstellbare Anstieg in den Kraft-Abstands-Kurven festgelegt. Somit braucht der Cantilever, wie ebenfalls im Diagramm zu sehen, einen Weg von ca. 40 nm, um die Kraft von 8 nN abzubauen. Da sich die VAN DER WAALS-Kraft jedoch wesentlich schneller abbaut, ist somit eine Aufnahme der Haftenergie nicht fehlerfrei möglich.

Daraus folgt, dass sowohl für Messungen in nasser als auch in trockener Umgebung die Ermittlung der Haftenergie auf Grund systematischer Fehler nicht ohne weiteres möglich ist. Daher ist auch eine Korrelation der Haftenergien mit weiteren Parametern nicht sinnvoll durchführbar. Auf die Ermittlung der Haftkräfte hat dies jedoch keinen Einfluss.

Trägt man die Mittelwerte der ermittelten Haftkräfte anstatt über den Kontaktwinkel über die berechnete Grenzflächenenergie auf, sollte sich ebenfalls ein klarer Zusammenhang zeigen. Wie in Abbildung 4.2.12 zu erkennen, steigt die Haftkraft tendenziell mit größerer

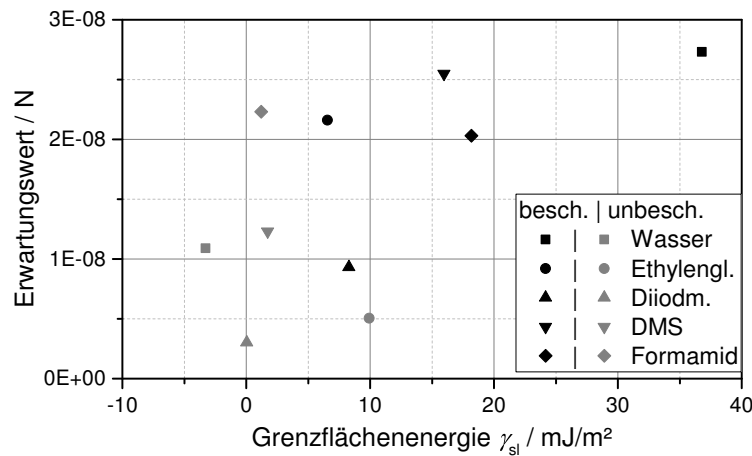


Abbildung 4.2.12: Erwartungswerte der Haftkräfte aus der WEIBULL-Verteilung verschiedener Flüssigkeiten für beschichtetes und unbeschichtetes Aluminiumoxid als Funktion der Grenzflächenenergie

Grenzflächenenergie zwischen dem Feststoff und der Flüssigkeit an, wenn auch mit großer Streuung.

Ungewöhnlich ist die negative Grenzflächenenergie bei der Kombination Wasser und unbeschichtetes Aluminiumoxid. Bei einer negativen Grenzflächenenergie ist rein theoretisch mit einer abstoßenden Wechselwirkung zu rechnen. Da allerdings anziehende anstatt abstoßenden Kräfte ermittelt wurden, kann die Grenzflächenenergie nicht negativ sein. Insgesamt lassen die Ergebnisse die Vermutung zu, dass der Grund für die Abweichungen zwischen dem gemessenen und erwarteten Verlauf hauptsächlich in der berechneten Grenzflächenenergie zu suchen ist. Für das gezeigte Diagramm wurde sie mit Hilfe der VAN OSS Methode berechnet. Nimmt man dafür, wie in Tabelle 2.2.1 dargestellt, eine andere Methode, kann sich der Wert der berechneten Grenzflächenenergie grundlegend ändern. Dies liegt an den grundverschiedenen Ansätzen für die Kombinationsregeln der einzelnen Oberflächenenergiekomponenten. Als Beispiel dafür wurden die Haftkräfte im Anhang C.2 über Grenzflächenenergie aufgetragen, die mit Hilfe anderer Ansätze ermittelt wurden. In Abbildung C.2.2 wurde die Grenzflächenenergie mit Hilfe der NEUMANN III Methode und in Abbildung C.2.3 durch die OWRK DIN-Methode berechnet (zur Berechnung siehe Kapitel 2.2.1).

Abbildung 4.2.13 zeigt den Verlauf der aus der WEIBULL-Verteilung berechneten Erwartungswerte der Haftkraft als Funktion der Ethanol-sättigung an der Grenzfläche. Der Vorteil eines Ethanol/Wasser-Gemisches im Vergleich zu den verschiedenen Flüssigkeiten liegt darin, dass man einen stetigen Übergang der Benetzungseigenschaften bekommt und

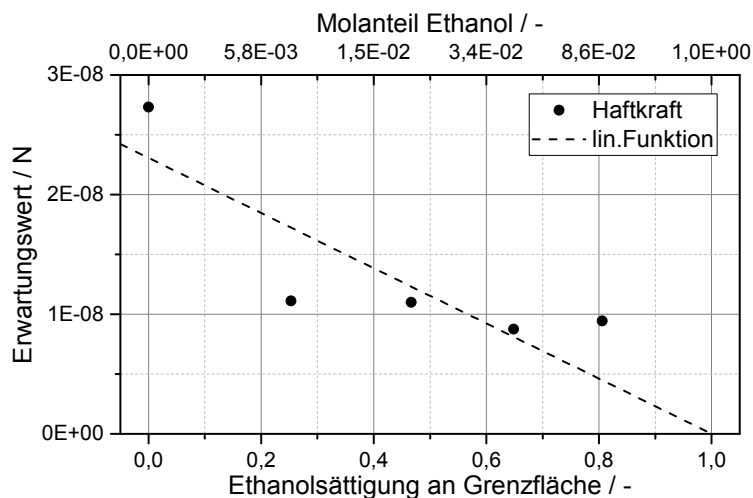


Abbildung 4.2.13: Erwartungswert der Haftkraftverteilung aus der WEIBULL-Verteilung als Funktion der Ethanol-sättigung an der flüssig/fest Grenzfläche

somit eine Korrelation vereinfacht wird. Wie in dem Diagramm zu erkennen, liefern höhere Ethanol-sättigungen an der Grenzfläche tendenziell geringere Haftkräfte. Die Ethanol-sättigung wird dabei mit Hilfe der LANGMUIR-Isotherme berechnet, wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben.

Nach theoretischen Überlegungen sollte es einen linearen Zusammenhang zwischen der Ethanol-sättigung und den auftretenden Kräften geben. Dies ist damit zu begründen, dass es nach CASSIE und BAXTER (siehe Kapitel 4.1.3) einen direkten linearen Zusammenhang zwischen der Grenzflächenenergie und der Sättigung gibt. Das Diagramm 4.2.13 lässt diese Tendenz erkennen. Messwerte für reines Ethanol konnten nicht ermittelt werden, da bei dieser Messeinstellung keine messbaren Kräfte aufgetreten sind. Dies korreliert ebenfalls mit den Kontaktwinkelmessungen, die bei reinem Ethanol auf Grund der nahezu vollständigen Spreitung nicht durchführbar waren. Somit sollten auch, wie bereits erläutert, keine oder nur sehr kleine Haftkräfte vorhanden sein.

Die prinzipiellen Abweichungen von dem theoretischen linearen Zusammenhang zwischen Ethanol-sättigung und Haftkraft lässt sich mit Hilfe der Theorie der hydrophoben Wechselwirkungen erklären. Nach dieser entstehen die Kräfte durch Strukturierung und Clusterbildung der Moleküle an der Phasengrenze (siehe Abschnitt 2.3.2.2). Durch die Zugabe von Ethanolmolekülen zum Wasser ändern sich Struktur und Größe der Molekülcluster. Somit ändert sich auch die dadurch resultierende Reichweite und die entstehende Kraft. Nach WANG et al. ergibt sich bei einem Molanteil an Ethanol von ca. 20 % die geringste Clustergröße [175]. Eine weitere Erhöhung der Ethanolkonzentration führt nach

WANG wieder zu einer höheren Kraft, da sich aber gleichzeitig die Grenzflächenenergie verringert, wird der Effekt ausgeglichen und die Kraft bleibt auf einem ähnlichen Niveau.

Zusammenfassend lässt sich für den Vergleich der Haftkräfte mit den Benetzungseigenschaften feststellen, dass eine Korrelation nur näherungsweise möglich ist. Dies liegt zum einen an den unzureichend theoretisch durchdrungenen Möglichkeiten zur Bestimmung der Grenzflächenenergie, da diese sich in Abhängigkeit der Bestimmungsmethode ändert. Zum anderen hängen die sich ergebenden Haftkräfte nicht nur von den Grenzflächenenergien ab, sondern auch stark von der Struktur der Moleküle und deren Wechselwirkungen untereinander. Vor allem bei den polaren Wechselwirkungen spielt die Strukturierung eine Hauptrolle. So ist beispielsweise das unpolare Diiodmethan, welches auf Grund seiner sehr geringen Polarität wahrscheinlich keine Cluster bildet, nur schwer mit einem recht großen, stark polaren und damit große Cluster bildenden Molekül wie Ethylenglycol vergleichbar (für Molekülstruktur siehe Anhang B.1).

4.2.3.2 Partikelwechselwirkungen mit Kapillareffekt

Ähnlich den Wechselwirkungen ohne Kapillarkräfte, sollte im Falle von kapillaren Wechselwirkungen auf Grund von gasgefüllten Kapillaren eine Abhängigkeit zwischen dem Kontaktwinkel und der entstehenden Kraft existieren. Abbildung 4.2.14 zeigt die Erwartungswerte der kapillaren Wechselwirkungen, berechnet aus den logarithmischen Normalverteilungen der Kräfte für verschiedenen Flüssigkeiten sowie beschichtetes und unbeschichtetes Aluminiumoxid dar. Auch hier zeigt sich die Tendenz, dass eine verbesserte Benetzung, das heißt der Kosinus geht gegen 1, zu einer geringeren Haftkraft führt. Zu beachten ist dabei die logarithmisch skalierte Ordinate im Diagramm.

In der Literatur sind Messwerte mit gleicher Tendenz zu finden. So stellen beispielsweise NGUYEN und HAMPTON unabhängig voneinander fest, dass bei der Zugabe von Ethanol zu Wasser, das heißt einer besseren Benetzung, die Haftkräfte abnehmen [74, 124]. Vergleichswerte für die weiteren genutzten Flüssigkeiten konnten in der Literatur zu diesem Zeitpunkt nicht gefunden werden. Im Anhang C.2 in Abbildung C.2.4 ist die gleiche Auftragung mit der Haftenergie anstelle der Haftkraft zu finden. Der tendenzielle Zusammenhang ist, trotz fehlerbehafteter Haftenergiebestimmung, auch hier gegeben.

Vergleicht man die dargestellten Ergebnisse mit den theoretischen Grundlagen aus Kapitel 2.3.3, stellt man fest, dass bei einem Werte von $\cos \theta \geq 0$ theoretisch keine gasgefüllten Kapillaren auftreten dürfen und damit keine kapillaren Wechselwirkungen entstehen können. Dass trotzdem kapillare Wechselwirkungen auf Grund von Nanobubbles auftreten können, liegt an der hohen Rauheit des genutzten Substrates. Dies hat zur

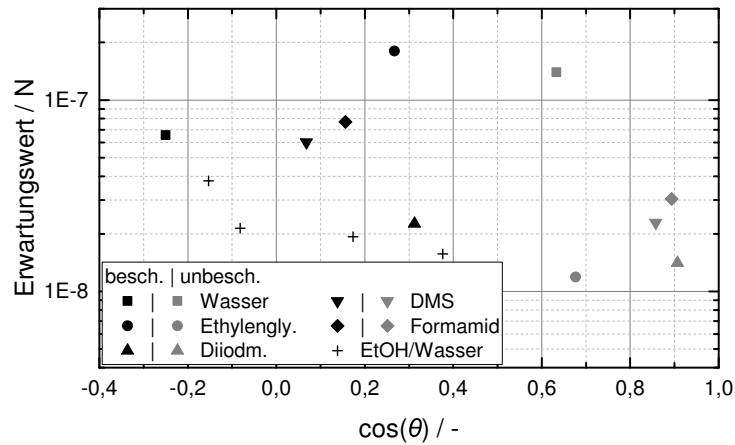


Abbildung 4.2.14: Erwartungswert der Haftkraft der kapillaren Wechselwirkungen aus den logarithmischen Normalverteilungen für verschiedene Flüssigkeiten als Funktion des Kosinus des Kontaktwinkels

Folge, dass sich kleine Gasblasen in den Tälern und Poren der Oberfläche festsetzen können und somit als Reservoir zur Verfügung stehen. Kommt an dieser Stelle ein Kontakt zustande, kann eine Umbenetzung zwischen der Flüssigkeit und dem Gas geschehen. Beim anschließenden Wegziehen des Partikels kann daraufhin, durch eine anheftende Dreiphasenkontaktlinie, eine Haftkraft entstehen. Dies kann auch auftreten, wenn es die makroskopischen Benetzungseigenschaften theoretisch nicht zulassen würden (siehe dazu die Modellierung der Kapillarkräfte in Kapitel 5.2).

Die Kombination der Ergebnisse aus Diagramm 4.2.14 und der Abbildung 4.2.4 aus Kapitel 4.2.2.1, welches die Häufigkeit der Wechselwirkungen darstellt, ergibt, dass die zu erwartenden Haftkräfte wie auch die Wahrscheinlichkeit, dass es zu einer kapillaren Wechselwirkungen auf Grund gasgefüllter Kapillaren kommt, mit besserer Benetzung abnimmt. Somit spielt die Benetzung im Hinblick auf die entstehenden Haftkräfte eine wichtige Rolle, da sie nicht nur die Stärke der Haftkraft bestimmt, sondern auch einen Einfluss auf die Verteilung der Haftmechanismen nimmt (Siehe Abbildung C.2.5 im Anhang C.2)

Neben den Benetzungseigenschaften sollte nach den klassischen Theorien (siehe Kapitel 2.3.3) vor allem die Höhe der Nanobubbles einen Einfluss auf die entstehenden Kräfte haben. Abbildung 4.2.15 zeigt die gemessenen Kraft beim Zurückziehen über der aufgezzeichneten snap-in-Distanz während der Partikelannäherung am Beispiel des beschichteten Aluminiumoxids in DMS. Nach theoretischen Überlegungen sollten größere und damit auch höhere Nanobubbles bei gleichbleibenden Kontaktwinkeln zu einer größeren snap-in

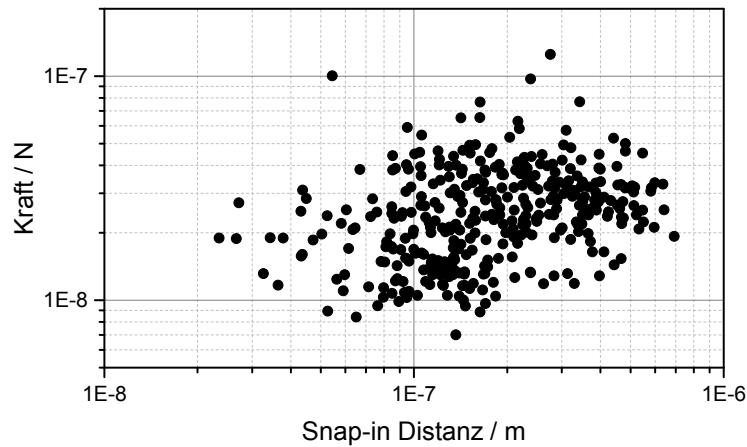


Abbildung 4.2.15: Gemessene Haftkräfte während des Wegziehens des Partikels als Funktion der snap-in-Distanz bei der Partikelannäherung am Beispiel von DMS und beschichtetem Aluminiumoxid

Distanz führen und somit zusätzlich auch höhere Kräfte während der Partikelablösung liefern. Dieser Zusammenhang ist im gezeigten Beispiel durch die hohe Streuung der Messwerte nicht ohne weiteres zu erkennen.

Die breite Streuung der Messwerte kann abermals durch die hohe Rauheit der genutzten Probeoberflächen erklärt werden. Diese führt dazu, dass beispielsweise die Kontaktwinkel der Nanobubbles auf Grund des Festhängens der Dreiphasenlinie an den Inhomogenitätstellen Unterschiede aufweisen. Somit kann aus der Höhe der Nanobubbles nicht auf deren Durchmesser und somit auf die resultierenden Kräfte geschlossen werden. Weiterhin ist es möglich, dass das Partikel nicht zentrisch auf die Gasblase trifft. Damit gilt zum einen weder der theoretische Ansatz zur Berechnung, noch ist zum anderen die bestimmte Höhe der Nanobubbles korrekt, da sowohl die Berechnung als auch die Höhenbestimmung ein konzentrischen Kontakt voraussetzen. Zusätzlich hat das Festhängen der Dreiphasenlinie einen hohen Einfluss auf die sich ergebenden Haftkräfte, wie im Abschnitt 5.2 zu sehen.

Die große Anzahl an Einflussfaktoren, hervorgerufen durch die hohe Rauheit, führt auch dazu, dass ein Vergleich zwischen verschiedenen Flüssigkeiten wie in Abbildung 4.2.16 kein eindeutiges Ergebnis liefert. Wie zu erkennen, gibt es entgegen den theoretischen Erwartungen scheinbar keinen direkten Zusammenhang zwischen der zu erwarteten snap-in-Distanz und den daraus resultierenden Kräften. Selbst eine Normierung auf die Oberflächenenergien der Flüssigkeiten sowie der Kontaktwinkel, die ebenfalls einen Einfluss haben, führt zu keiner eindeutigen Tendenz.

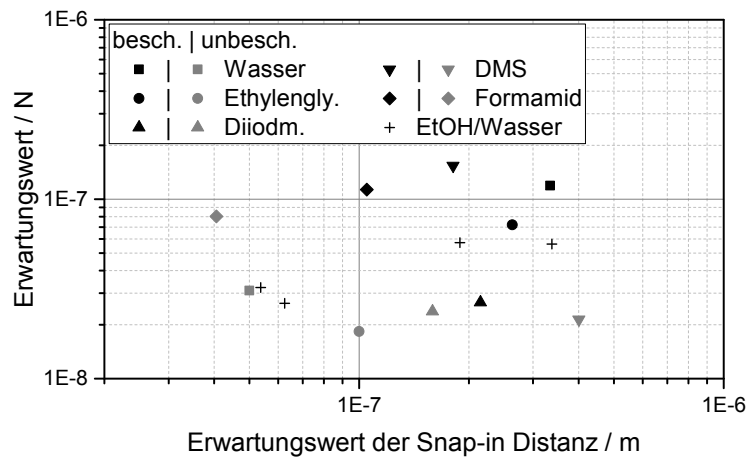


Abbildung 4.2.16: Erwartungswert der Haftkraft beim Zurückziehen als Funktion des Erwartungswertes der snap-in-Distanz, jeweils berechnet aus der logarithmischen Normalverteilung

Schlussfolgernd lässt sich in Bezug auf die Vorhersagbarkeit von kapillaren Wechselwirkungen auf Grund von Gasblasen sagen, dass dies nur schwer möglich ist. Dies liegt, wie bereits erwähnt, hauptsächlich an der hohen Rauheit der Substrate und der damit einhergehenden starken Schwankung der Oberflächeneigenschaften. Trotzdem ist die Weiterentwicklung der Kapillarkraftmodelle im Bereich der gasgefüllten Kapillaren notwendig, um ein tieferes Verständnis über prinzipielle Abhängigkeiten zu erlangen.

4.3 Topographie- und Phasenkontrastaufnahmen

In den folgenden Kapiteln werden die Topographienaufnahmen, die mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops zur Bestimmung der Oberflächenrauheit zur Charakterisierung des Substrates und der Partikel aufgenommen wurden, ausgewertet. Weiterhin wird die Anwendung der Phasenkontrastmessung parallel zu den Topographienaufnahmen als weitere Möglichkeit zum Nachweis von Nanobubbles auf den Substratoberflächen vorgestellt.

4.3.1 Oberflächenrauheit der Substrate und Partikel

Zur Bestimmung der Oberflächenrauheit der Substrate wurde eine quadratische Fläche von $225 \mu\text{m}^2$ gescannt. Dies entspricht einer Kantenlänge von $15 \mu\text{m}$. Ein Beispiel einer gescannten Substratoberfläche ist in Abbildung 4.3.1 zu sehen. Auf dem Bild sind erhebliche Erhebungen und Senken im μm -Bereich zu erkennen. Die charakteristische *rms*-Rauheit

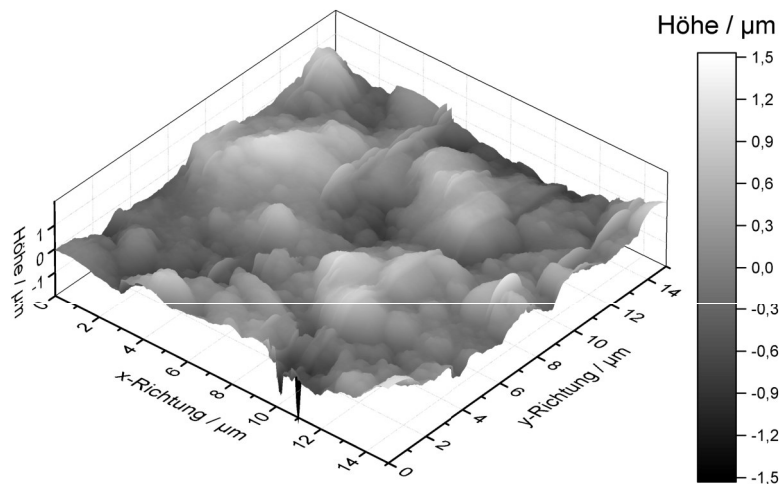


Abbildung 4.3.1: Beispiel einer Topographieaufnahme eines unbeschichteten Substrats aus Aluminiumoxid, erstellt mit Hilfe der contact mode Rasterkraftmikroskopie

(siehe Kapitel 2.1.2) des gezeigten Beispiels liegt dabei bei $rms = 0,38 \mu\text{m}$. Im Mittel liegen die rms -Rauheiten des beschichteten und unbeschichteten Substrates bei ca. $0,5 \mu\text{m}$ und zeigen eine recht hohe relative Standardabweichung von ungefähr 20 % (siehe Tabelle C.3.1 in Anhang C.3). Trotz der hohen Standardabweichung kann man sagen, dass die Rauheiten des beschichteten und unbeschichteten Aluminiumoxids in einer vergleichbaren Größenordnung liegen und eine mögliche Rauheitsänderung durch die Beschichtung scheinbar vernachlässigt werden kann. Bestätigt wird diese Aussage durch den durchgeführten KS-Test, welcher ein positives Ergebnis liefert (siehe ebenfalls Tabelle C.3.1 in Anhang C.3).

Einen wesentlich größeren Einfluss auf die ermittelten Rauheiten hat die gewählte Größe der Kantenlänge. Abbildung 4.3.2 verdeutlicht den Einfluss der Seitenlänge der gescannten Flächen auf die ermittelte rms -Rauheit. Zur Berechnung wurden die Substrate virtuell in kleine Teile zerlegt und anschließend die rms -Rauheiten bestimmt. Während eine Halbierung der Seitenlänge von $15 \mu\text{m}$ auf $7,5 \mu\text{m}$ keinen sichtbaren Einfluss auf die ermittelte rms -Rauheit hat, sinkt die Rauheit bei einer weiteren Halbierung der Seitenlänge deutlich ab. Dieses Verhalten zeigt sich prinzipiell sowohl bei dem beschichteten als auch beim unbeschichteten Aluminiumoxidsubstrat. Allerdings werden bei den zwei kleinsten gewählten Seitenlängen im Gegensatz zu den größeren Längen, signifikante Unterschiede zwischen den ermittelten Rauheiten sichtbar (siehe Tabelle C.3.1 in Anhang C.3). Da die gemessenen rms -Rauheiten bei diesen Kantenlängen immer noch im Bereich von ca. $0,1 \mu\text{m}$ liegen, können die Abweichungen nicht durch die Bildung von Multilayern

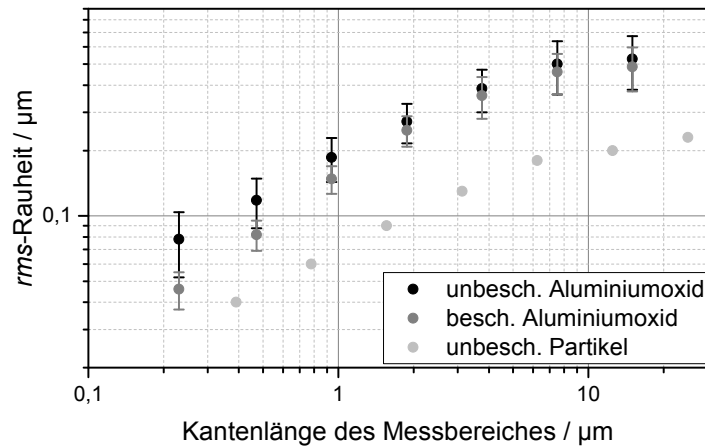


Abbildung 4.3.2: Ermittelte *rms*-Rauheitskennwerte der unbeschichteten und beschichteten Aluminiumoxid Substrate und eines Partikels als Funktion der Seitenlänge der gescannten Oberflächen

beim Beschichtungsprozess erklärt werden, da selbst Multilayer eine wesentlich geringere Strukturhöhe aufweisen.

Die Abweichungen sind wahrscheinlich eher auf messtechnische Probleme zurückzuführen. Beim scannen sehr rauen Oberflächen mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops treten häufig Messartefakte auf, welche sich nicht immer vermeiden lassen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Topographie schneller ändert als der Regelkreis des Mikroskops nachregelt. Dadurch kann der Kontakt zur Oberfläche verloren gehen wodurch ein falsches Höhensignal aufgenommen wird. Dies ist beispielsweise an den Ausreißern an der Kante $y = 0$ in Abbildung 4.3.1 zu sehen. In den Primärdaten ist zu erkennen, dass beim unbeschichteten Substrat eher Messartefakte auftreten. Da die Artefakte vor allem bei geringen Kantenlängen stark ins Gewicht fallen, ist dies eine mögliche Erklärung für eine Abweichung der Rauheiten bei kleinen Kantenlängen.

Abbildung 4.3.2 verdeutlicht weiterhin beispielhaft den Verlauf der *rms*-Rauheit für ein colloidal probe-Partikel. Für die Berechnung der Rauheit wurde die Partikeloberfläche durch ein Kugelsegment gefittet. Anschließend wurden die Differenzen der Radien zum mittleren Radius jeden Punktes als Abweichung vom Nullwert genommen (siehe Anhang C.3 Abbildung C.3.1 und C.3.2). Wie zu erkennen, hat die Rauheit eine ähnliche Abhängigkeit von der Seitenlänge der gescannten Oberfläche. Allerdings sind die Rauheiten ca. um den Faktor 2 geringer. Da die Haftkraft stark mit höherer Rauheit abnimmt, ist daher davon auszugehen, dass die Beschaffenheit des Substrates den Haupteinfluss auf die Haftkräfte hat.

4.3.2 Phasenkontrastaufnahmen zum Nachweis von Nanobubbles

Wie bereits im Kapitel 2.4 beschrieben, kann die Kombination aus Topographie und Phasenkontrastaufnahme dazu genutzt werden, Nanobubbles auf Feststoffoberflächen nachzuweisen. Dabei sind die Feststoffoberflächen im Allgemeinen mit *rms*-Rauheiten kleiner 2 nm als sehr glatt anzusehen [17, 89, 155]. Aus diesem Grund wurden erste Messungen zum direkten Nachweis von Nanobubbles ebenfalls auf glatten Si-Waferoberflächen durchgeführt. Diese wurden mit dem gleichen Silan beschichtet, wie es auch für die Hydrophobierung des Aluminiumoxids genutzt wurde. Da auf der glatten Oberfläche des Wafers keine Poren und somit keine Gasreservoirs vorhanden sind, wurden die Nanobubbles mit Hilfe einer Gasübersättigung durch Temperaturänderung erzeugt [44].

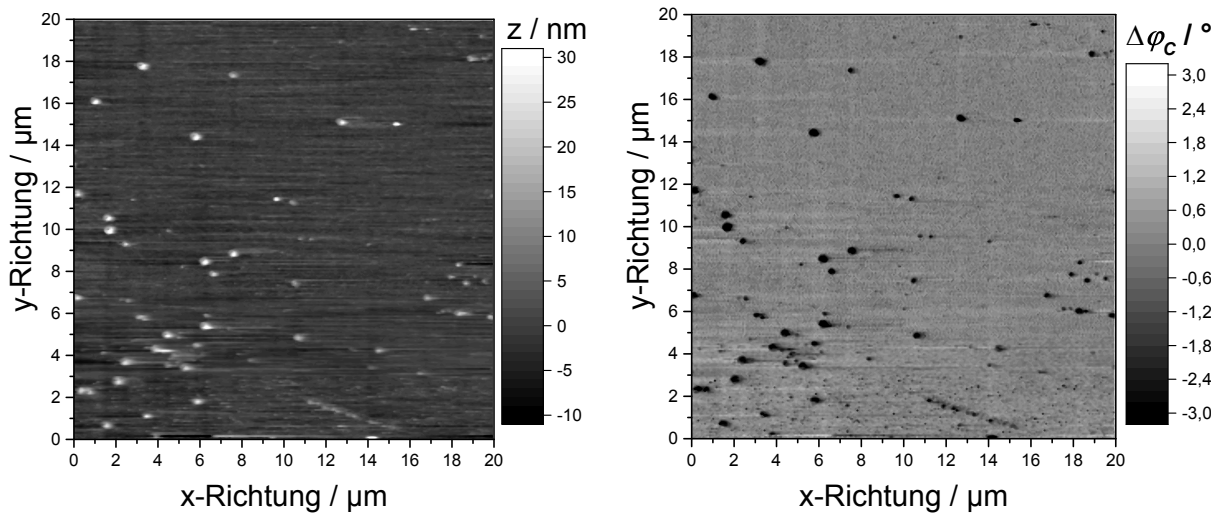


Abbildung 4.3.3: Topographie- (links) und Phasenkontrastaufnahme (rechts) von Nanobubbles auf einer hydrophobierten Oberfläche eines Si-Wafers [44]. Die Nanobubbles sind einerseits durch die Erhebungen im Topographiebild, andererseits durch eine Phasenverschiebung der Cantileverschwingung erkennbar (siehe Abschnitt 2.1.2 und Anhang A.1).

Abbildung 4.3.3 zeigt exemplarisch eine Aufnahme von gemessenen Nanobubbles auf der Si-Waferoberfläche. Im linken Bild ist eine AFM Topographieaufnahme im intermittent mode von $400 \mu\text{m}^2$ zu sehen (siehe Abschnitt 2.1.2 und Anhang A.1). Das rechte Bild zeigt die zugehörige, parallel erfolgte Phasenkontrastaufnahme der selben Stelle. Auf der Topographieaufnahme sind die Nanobubbles deutlich durch die weißen Punkte als Erhebung erkennbar und setzen sich deutlich vom Si-Wafer ab. An der Stelle der weißen Punkte zeigt die Phasenkontrastaufnahme schwarze Punkte. Dies lässt Rückschlüsse auf

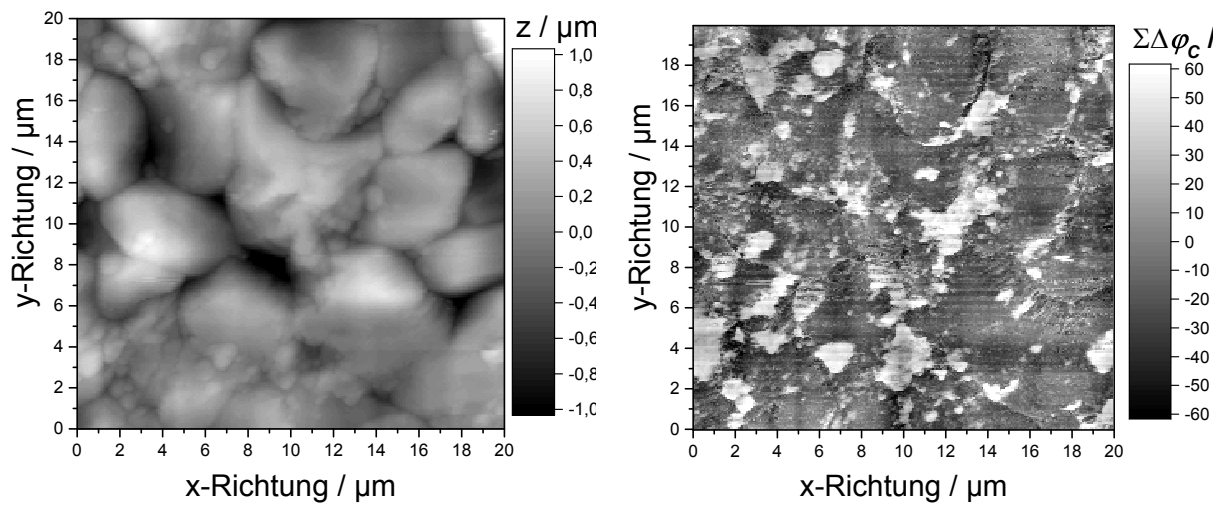


Abbildung 4.3.4: Topographie- (links) und Phasenkontrastaufnahme (rechts) von einem beschichteten Aluminiumoxidsubstrat auf dem Nanobubbles vermutet werden

eine Änderung der Materialzusammensetzung an der Oberfläche zu und ist somit ein weiteres Indiz dafür, dass es sich bei den Erhebungen um Gasphasen handelt. Da die Phasenverschiebung im Bereich der Blasen negativ ist, kann vermutet werden, dass die Interaktion zwischen der Cantileverspitze und den Blasen weniger intensiv ist, als zwischen der Cantileverspitze und der Waferoberfläche (siehe dazu Anhang A.1 Abbildung A.1.3).

Der Nachweis von Nanobubbles auf rauen Oberflächen wird dadurch erschwert, dass aus den Topographieaufnahmen allein keine Information gewonnen werden kann. Dies liegt daran, dass Erhebungen nicht nur auf Nanobubbles, sondern auch auf Grund der allgemeinen Oberflächengeometrie vorhanden sind. Zwar wäre dann weiterhin eine Unterscheidung mit Hilfe der Phasenkontraste möglich, jedoch hängen diese nicht nur von der Phasenzusammensetzung, sondern auch von der lokalen Topographieänderung ab. Durch die Addition der beiden Phasenkontrastbilder, die man auf Grund der beiden Scanrichtungen des Rasterkraftmikroskops erhält, kann jedoch der Effekt der Topographie auf den Phasenkontrast etwas abgeschwächt werden. Dies ist damit zu begründen, dass eine Erhebung in Richtung der Messrichtung den entgegengesetzten Effekt auf den Phasenkontrast hat wie das Absenken der Oberfläche. Somit kann durch die Addition der Kontrastbilder der Einfluss der Topographieänderung abgeschwächt werden. Gleichzeitig vergrößert sich der Effekt des Phasenkontrastes, da dieser durch die Materialphase bestimmt wird und somit das gleiche Phasenkontrastbild unabhängig der Messrichtung entsteht [45].

Abbildung 4.3.4 zeigt eine Topographieaufnahme mit dem dazugehörigen Phasenkontrastbild für ein beschichtetes raues Aluminiumoxidsubstrat. Auf dem Topographiebild

sind auf den ersten Blick keine Nanobubbles zu erkennen, da die Rauheit des Substrates jede Erhebung der Nanobubbles übersteigt. Auf dem Phasenkontrastbild hingegen sind deutlich Domänen zu erkennen, bei denen der Phasenkontrast erhöht ist. Dies lässt wiederum, wenn auch nicht eindeutig, auf eine Phasenänderung schließen. Vergleicht man die Positionen der weißen Domänen beim Phasenkontrast mit der Topographieaufnahme, fällt auf, dass diese sich vorrangig in den Senken des Aluminiumoxidsubstrats befinden. Weiterhin fällt auf, dass in den Senken kleine Erhebungen zu sehen sind, bei welchen es sich prinzipiell um Nanobubbles handeln kann. Dies entspricht dem bereits aus der Literatur bekannten Verhalten von Nanobubbles, dass sich diese, wenn Rauheiten vorhanden sind, vorrangig innerhalb der Vertiefungen festsetzen [184, 192]. Bemerkenswert ist ebenfalls die kantige Struktur der vermuteten Nanobubbles auf dem gezeigten Phasenkontrastbild. Dies bekräftigt den möglichen Effekt des Festhängens der Dreiphasenkontaktlinie auf Grund der hohen Oberflächenrauheit.

Die Untersuchungen zeigen, dass der Nachweis von Nanobubbles mit Hilfe der Kombination von Phasenkontrast- und Topographieaufnahmen prinzipiell auch auf rauen Oberflächen möglich ist. Allerdings erfolgte der Nachweis mit Nanobubbles, die gezielt durch eine Übersättigung der Umgebungsflüssigkeit hervorgerufen wurden. Die während der Haftkraftuntersuchungen indirekt detektierten Nanobubbles hingegen bilden sich, wie beschrieben, wahrscheinlich größtenteils erst während des Partikelkontakts aus und sind, da keine definiert herbeigeführte Gasübersättigung vorherrscht, wesentlich kleiner (siehe Kapitel 4.2.2.1). Daher ist insbesondere ein quantitativer Vergleich zwischen den beiden Methoden nicht möglich. Der Nachweis mittels Phasenkontrast wurde daher im Rahmen der Arbeit nur prinzipiell genutzt, um neben dem indirekten Nachweis über Kraft-Abstands-Kurven ein bildgebendes Verfahren zu demonstrieren, mit dem der Nachweis von Nanobubbles möglich ist.

5 Modellierung

Ziel dieses Kapitels ist das Darstellen von Ansätzen zur Beschreibung und Modellierung der gemessenen Kräfte. Dazu wurde zunächst im Rahmen der Arbeit ein Modell entwickelt, mit dessen Hilfe die Modellierung der Haftkraftverteilungen nicht kapillarer Wechselwirkungen, also VAN DER WAALS-Kräfte sowie polare Haftkräfte, ermöglicht wird. Weiterhin wird ein Ansatz vorgestellt, der die Haftkräfte auf Grund von Nanobubbles beschreibt und dabei die Besonderheiten gasgefüllter Kapillaren berücksichtigt.

5.1 Modellierung von Haftkraftverteilungen

Wie bereits in Abschnitt 2.3 erläutert, existiert bereits eine Vielzahl von Modellen, mit deren Hilfe der Einfluss von Rauheiten auf VAN DER WAALS-Kräfte beschrieben werden kann. Allerdings ist keines der Modelle in der Lage, auf Grund von messbaren Rauheitseigenschaften eine mögliche Verteilung von Haftkräften vorherzusagen [59]. Für polare Wechselwirkungen hingegen existiert bis jetzt noch kein analytisches Modell, mit dessen Hilfe der Rauheitseinfluss erfasst wurde. Ziel ist es daher, ausgehend von einer gemeinsamen Basis ein Modell zu entwickeln, das sowohl für VAN DER WAALS- und polare Haftkräfte gilt als auch in der Lage ist, deren Verteilung zu modellieren.

5.1.1 Modellentwicklung

Das folgende Modell basiert auf der in Kapitel 2.3.1.4 vorgestellten Idee von RUMPF und deren Weiterentwicklungen, dass die Rauheit als kugelförmige Erhebung einer sonst glatten Oberfläche dargestellt werden kann. Somit ergibt sich als Modellvorstellung die in Abbildung 5.1.1 dargestellte Geometrie. Dabei stehen r_P für den Partikelradius und r_R für den Radius der Rauheit. Weiterhin wird der Parameter α_R benötigt, der die Eintauchtiefe der Rauheitserhebung beschreibt. Die Höhe der Rauheit h_R und der Radius des Umfangs

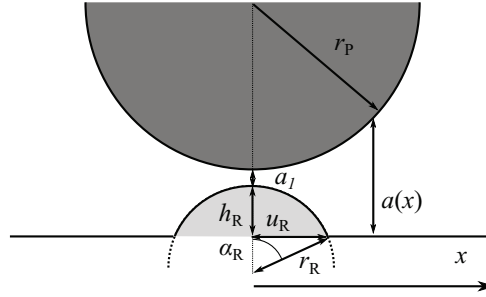


Abbildung 5.1.1: Schema des geometrischen Modells zur Berechnung von Haftkraftverteilungen, dabei sind r_P der Partikelradius, r_R der Radius der Rauheit und α_R der Eintauchwinkel der Rauheitskugel

u_R sind Hilfsparameter und lassen sich aus dem Eintauchwinkel und dem Rauheitsradius wie folgt berechnen:

$$h_R = r_R (1 - \cos \alpha_R) \quad (5.1.1)$$

$$u_R = r_R \sin \alpha_R \quad (5.1.2)$$

Der Abstand a_1 beschreibt den Abstand zwischen dem Partikel und der Rauheit entlang der Symmetrielinie. Für die weiterführenden Berechnungen wird zusätzlich der Abstand zwischen den interagierenden Oberflächen $a(x)$ in Abhängigkeit der Entfernung von der Symmetrielinie x benötigt. Dabei wird zur Vereinfachung der Berechnung zwischen zwei Fällen I und II unterschieden.

Ist der Radius der Rauheit sehr viel kleiner als der Radius des Partikels ($r_R \ll r_P$), kann die Abstandsfunktion $a_I(x)$ für Fall I, das heißt für den Abstand zwischen dem Partikel und der Rauheit, mit folgender Formel näherungsweise beschrieben werden:

$$a_I(x) = a_1 + r_R - \sqrt{r_R^2 - x^2} \quad (5.1.3)$$

Für den Abstand zwischen dem Partikel und der restlichen glatten Platte (Fall II) gilt hingegen folgende Gleichung:

$$a_{II}(x) = a_1 + h_R + r_P - \sqrt{r_P^2 - x^2} \quad (5.1.4)$$

Da die Modellherleitung auf dem Ansatz nach DERJAGUIN basiert und somit die interagierende Fläche benötigt wird, ist diese mit Gleichung 5.1.5 definiert [39]:

$$dA = 2 \pi x dx \quad (5.1.5)$$

Damit sind die benötigten Grundzusammenhänge definiert und die Gleichungen für die VAN DER WAALS- und polaren Wechselwirkungen können hergeleitet werden. Die ausführliche Herleitung ist im Anhang D.1.1 zu finden. Die erhaltenen Gleichungen für die Wechselwirkungsenergie und Haftkraft zwischen der Rauheit und der restlichen Platte sind in Tabelle 5.1.1 zu finden. Auf Grund der getroffenen Annahmen und Vereinfachungen bei der Herleitung sind die Gleichungen nur unter folgenden Voraussetzungen gültig:

- der Radius der Rauheit ist viel kleiner als der Partikelradius, da dies die Voraussetzung für die Annäherung von Gleichung (5.1.3) an die Geometrie ist (Krümmung des Partikels wird für den Fall I vernachlässigt),
- der Abstand des Partikels ist wesentlich kleiner als der Partikel- und Rauheitsradius, da sonst die Vernachlässigung des Logarithmustermes in den VAN DER WAALS-Gleichungen zu großen Abweichungen führt (siehe Herleitung im Anhang D.1.1),
- für den Eintauchwinkel gilt $0 \leq \alpha_R \leq \pi/2$, da sonst die Berechnung mit Hilfe der DERJAGUIN-Approximation nicht anwendbar ist.

Während die ersten beiden Einschränkungen auf Grund von vereinfachten Annahmen auftauchen und somit durch das Weglassen der Annahmen beseitigt werden könnten, beruht die dritte auf dem fundamentalen Berechnungsansatz und ist nicht ohne weiteres zu umgehen. Mit Hilfe der DERJAGUIN-Approximation ist es möglich, die eigentlichen Volumenkräfte der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen auf Oberflächenkräfte zu reduzieren und somit die Berechnung zu vereinfachen. Dies ist auch nötig, da die polaren Käfte von vorn herein Oberflächenkräfte sind und somit kein Volumenansatz gewählt werden konnte.

Die durch die DERJAGUIN-Approximation entstehende Einschränkung ist, dass die zu berechnende Geometrie keine konkaven Hohlräume aufweisen darf und somit der Eintauchwinkel nicht größer als $\pi/2$ werden kann. Da die Rauheiten im Normalfall die Form von Kugelkappen aufweisen, stellt diese Einschränkung kein Problem dar und kann ohne Schwierigkeiten angewandt werden. Trotzdem muss die Einschränkung zur Vermeidung von Berechnungsfehlern bei der Anwendung der Modelle beachtet werden. Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass in dem Modell von starren Körpern ausgegangen und somit jegliche Verformung vernachlässigt wird.

Tabelle 5.1.1: Gleichungen zur Berechnung von Haftenergien und -kräften zwischen einer kugelkappenförmigen Rauheit und der umliegenden Platte für den Fall von VAN DER WAALS und polaren Wechselwirkungen

Bereich	Art	Gleichung	
VAN DER WAALS Partikel-Rauheit	Energie	$W_{\text{vdW,I}} = -\frac{C_{\text{H}}}{6} \left(\frac{r_{\text{R}}}{a_1} - \frac{\sqrt{r_{\text{R}}^2 - u_{\text{R}}^2}}{a_1 + r_{\text{R}} - \sqrt{r_{\text{R}}^2 - u_{\text{R}}^2}} \right)$	(5.1.6)
	Kraft	$F_{\text{vdW,I}} = -\frac{C_{\text{H}}}{6} \left(\frac{r_{\text{R}}}{a_1^2} - \frac{\sqrt{r_{\text{R}}^2 - u_{\text{R}}^2}}{\left(a_1 + r_{\text{R}} - \sqrt{r_{\text{R}}^2 - u_{\text{R}}^2} \right)^2} \right)$	(5.1.7)
VAN DER WAALS Partikel-Platte	Energie	$W_{\text{vdW,II}} = -\frac{C_{\text{H}}}{6} \left(\frac{\sqrt{r_{\text{P}}^2 - u_{\text{R}}^2}}{a_1 + h_{\text{R}} + r_{\text{P}} - \sqrt{r_{\text{P}}^2 - u_{\text{R}}^2}} \right)$	(5.1.8)
	Kraft	$F_{\text{vdW,II}} = -\frac{C_{\text{H}}}{6} \left(\frac{\sqrt{r_{\text{P}}^2 - u_{\text{R}}^2}}{\left(a_1 + h_{\text{R}} + r_{\text{P}} - \sqrt{r_{\text{P}}^2 - u_{\text{R}}^2} \right)^2} \right)$	(5.1.9)

Fortsetzung von Tabelle 5.1.1

Bereich	Art	Gleichung
polare Wechselw. Partikel-Rauheit	Energie	$W_{\text{VO,I}} = -2 \pi \lambda w_{\text{VO,0}}^{\parallel}$ $\left(\left(\lambda - \sqrt{r_{\text{R}}^2 - u_{\text{R}}^2} \right) \exp \left(-\frac{a_1 + r_{\text{R}} - \sqrt{r_{\text{R}}^2 - u_{\text{R}}^2} - a_0}{\lambda} \right) - (\lambda - r_{\text{R}}) \exp \left(-\frac{a_1 - a_0}{\lambda} \right) \right) \quad (5.1.10)$
	Kraft	$F_{\text{VO,I}} = -2 \pi w_{\text{VO,0}}^{\parallel}$ $\left(\left(\lambda - \sqrt{r_{\text{R}}^2 - u_{\text{R}}^2} \right) \exp \left(-\frac{a_1 + r_{\text{R}} - \sqrt{r_{\text{R}}^2 - u_{\text{R}}^2} - a_0}{\lambda} \right) - (\lambda - r_{\text{R}}) \exp \left(-\frac{a_1 - a_0}{\lambda} \right) \right) \quad (5.1.11)$
polare Wechselw. Partikel-Platte	Energie	$W_{\text{VO,II}} = -2 \pi \lambda w_{\text{VO,0}}^{\parallel}$ $\left(\left(\sqrt{r_{\text{P}}^2 - u_{\text{R}}^2} - \lambda \right) \exp \left(-\frac{a_1 + h_{\text{R}} + r_{\text{P}} - \sqrt{r_{\text{P}}^2 - u_{\text{R}}^2} - a_0}{\lambda} \right) \right) \quad (5.1.12)$
	Kraft	$F_{\text{VO,II}} = -2 \pi w_{\text{VO,0}}^{\parallel}$ $\left(\left(\sqrt{r_{\text{P}}^2 - u_{\text{R}}^2} - \lambda \right) \exp \left(-\frac{a_1 + h_{\text{R}} + r_{\text{P}} - \sqrt{r_{\text{P}}^2 - u_{\text{R}}^2} - a_0}{\lambda} \right) \right) \quad (5.1.13)$

5.1.2 Parameterstudie des Rauheitsmodells

Im Wesentlichen ergeben sich aus der Herleitung der Modelle drei Einflussgrößen. Dazu gehört einerseits der Abstand a_1 , welcher als effektiver Abstand zwischen dem Partikel und dem rauen Substrat zu verstehen ist. Andererseits spielen der Radius r_R und der Eintauchwinkel α_R der Rauheit eine entscheidende Rolle.

Die Abbildungen 5.1.2 und 5.1.3 zeigen den Einfluss des Rauheitsradius auf die zu erwartenden Haftkräfte und Wechselwirkungsenergien für den Fall von VAN DER WAALS- und polaren Wechselwirkungen. Die schwarzen Linien repräsentieren dabei jeweils die VAN DER WAALS- und die grauen Linien die polaren Wechselwirkungen. Für die Berechnungen wurde dabei angenommen, dass der Partikelradius $r_P = 12,5 \text{ } \mu\text{m}$ und der Eintauchwinkel $\alpha_R = 90^\circ$ betragen und somit dem RUMPF-Modell entsprechen. Die genutzte HAMAKER-Konstante ist $C_H = 1,5 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ und gilt für die Interaktion zweier Aluminiumoxidphasen im Vakuum. Als polare Wechselwirkungsenergie wurde $w_{VO}^{\parallel} = 0,07 \text{ J/m}^2$ gewählt, welche der Interaktion des beschichteten Aluminiumoxids in Wasser entspricht.

Die gepunkteten Linien repräsentieren die Wechselwirkungen zwischen dem Partikel und der glatten Platte. Mit zunehmendem Rauheitsradius steigt der Abstand zwischen dem Partikel und der Platte an, womit die Wechselwirkungsenergien und Haftkräfte stark abfallen. Zusätzlich zu dem erhöhten Abstand verringert sich durch die Zunahme des Rauheitsradius die Interaktionsfläche zwischen dem Partikel und der Platte. Somit wird der Abfall der Kraft und Wechselwirkungsenergie verstärkt.

Gleichzeitig erhöht sich bei beiden Wechselwirkungsarten linear mit dem Rauheitsradius die Kraft und Wechselwirkungsenergie zwischen der Rauheit und dem Partikel. Dies wird durch die gestrichelten Linien dargestellt. Die Summe beider Kurven entspricht der durchgehenden Linie. In beiden Fällen sind deutliche Minima zu erkennen, in denen die Haftkraft sowie Wechselwirkungsenergie am geringsten ist. Der berechnete Verlauf der VAN DER WAALS-Kraft entspricht dabei den bereits in der Literatur zu findenden Verlauf [144]. Für polare Wechselwirkungen konnte hingegen keine vergleichbare Berechnung in der Literatur gefunden werden.

Während sich bei den polaren Wechselwirkungen keine horizontale Verschiebung des Minimums beim Vergleich zwischen der Haftkraft und Wechselwirkungsenergie zeigt, ist im Falle der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen eine deutliche Verschiebung zu erkennen. Somit liegt in diesem Fall rein rechnerisch die minimale Haftkraft nicht am gleichen Punkt wie die minimale Wechselwirkungsenergie. Die Begründung liegt darin, dass die geringste Haftkraft am Ort des kleinsten Energiegradienten liegt und dieser nicht zwingend mit der kleinsten absoluten Energie übereinstimmen muss.

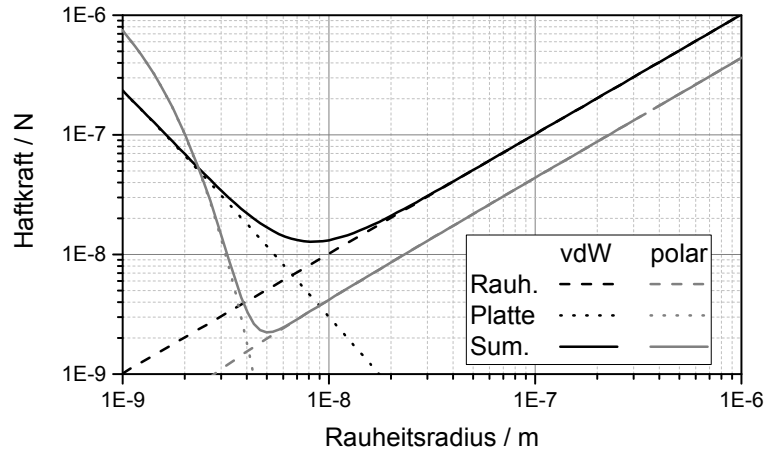


Abbildung 5.1.2: Einfluss des Rauheitsradius bei $\alpha_R = 90^\circ$ auf die Haftkraft im Fall der VAN DER WAALS- und polaren Wechselwirkungen; die gepunkteten Linien stehen für die Interaktion zwischen der Platte und dem Partikel, die gestrichelten für die Rauheit und dem Partikel und die durchgezogenen Linien sind die Summe aus beiden

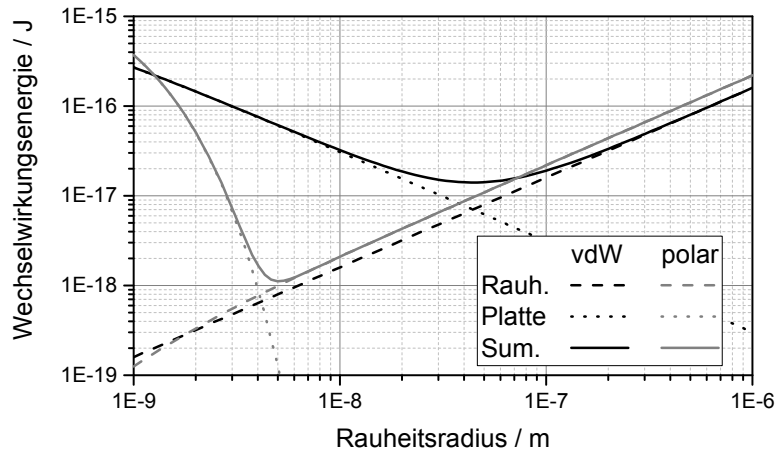


Abbildung 5.1.3: Einfluss des Rauheitsradius bei $\alpha_R = 90^\circ$ auf die Wechselwirkungsenergie im Fall der VAN DER WAALS- und polaren Wechselwirkungen; die gepunkteten Linien stehen für die Interaktion zwischen der Platte und dem Partikel, die gestrichelten für die Rauheit und dem Partikel und die durchgezogenen Linien sind die Summe aus beiden

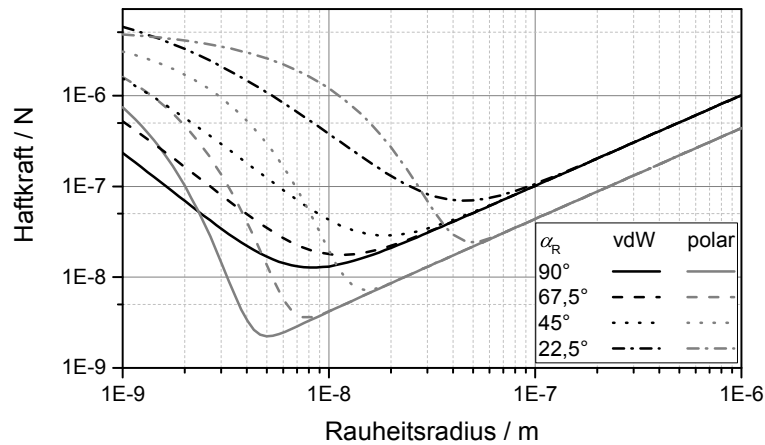


Abbildung 5.1.4: Einfluss des Eintauchwinkels α_R auf die Haftkraft im Falle von VAN DER WAALS- und polaren Wechselwirkungen, Parameter siehe Text

Bezogen auf die Messwerte lassen sich somit eventuelle Unterschiede zwischen den Haftkraft- und Wechselwirkungsenergieverteilungen erklären, zumindest wenn die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen maßgebend sind. Für die polaren Wechselwirkungen hingegen liegen die beiden Minima beim gleichen Rauheitsradius. Das liegt daran, dass wie auch schon bei der Herleitung zu erkennen, der einzige Unterschied zwischen der Haftkraft und Wechselwirkungsenergie der Abschwächungsparameter λ ist.

Weiterhin geht aus den gezeigten Abbildungen 5.1.2 und 5.1.3 hervor, dass trotz nahezu gleicher Wechselwirkungsenergien bei großen Rauheitsradien je nach Wechselwirkungsart unterschiedliche Haftkräfte wirken. Dies ist ebenfalls auf die verschiedenen Gradienten der Wechselwirkungsenergie als Funktion des Abstandes zurückzuführen. Während bei polaren Wechselwirkungen ein exponentieller Abfall vorherrscht, liegt bei den VAN DER WAALS-Wechselwirkungen ein potenzieller Zusammenhang vor.

Der Einfluss des Eintauchwinkels α_R auf die Haftkraft wird in Abbildung 5.1.4 dargestellt. Der prinzipiell gleiche Einfluss auf die Energie ist in Abbildung D.1.1 im Anhang D.1.2 zu finden. In beiden Fällen ist deutlich zu erkennen, dass eine Verringerung des Eintauchradius α_R und die damit einhergehende Verringerung der Rauheitshöhe h_R zu einem größeren Einfluss der Wechselwirkungen zwischen der Platte und dem Partikel führt. Dies ist deutlich durch eine Verschiebung des Kraftminima in Richtung höherer Rauheitsradien zu erkennen.

Nach dem Durchgang durch das Minimum verlaufen alle Kräfte unabhängig vom Eintauchwinkel auf der gleichen Linie, da in diesem Bereich nur die Interaktion zwischen

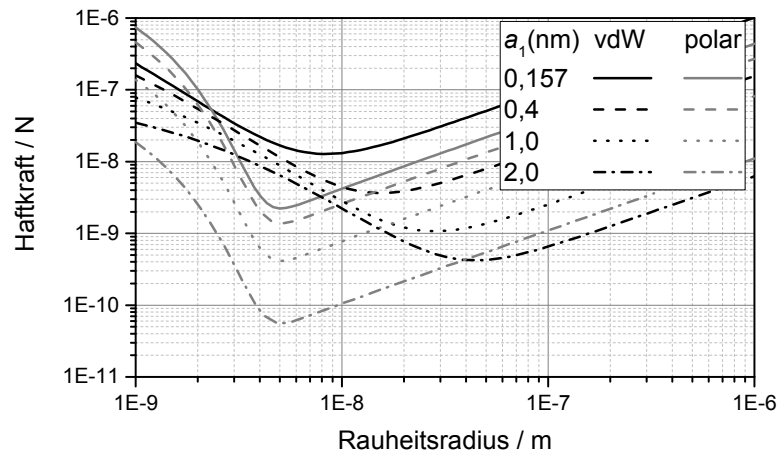


Abbildung 5.1.5: Einfluss des effektiven Abstandes a_1 auf die Haftkraft für den Fall von VAN DER WAALS- und polaren Wechselwirkungen, Parameter siehe Text

der Rauheit und dem Partikel maßgebend ist und dabei nur der Radius der Rauheit eine Rolle spielt. Prinzipiell wird aus der Abbildung auch klar, dass durch die Abflachung der Rauheit höhere Kräfte im Minima vorliegen, da dadurch automatisch der Abstand zwischen dem Partikel und der Platte verringert wird und somit höhere Haftkräfte entstehen.

In Abbildung 5.1.5 ist der Einfluss des effektiven Abstandes a_1 auf die Haftkraft dargestellt. Analog dazu ist der Verlauf der Wechselwirkungsenergie in Abbildung D.1.2 im Anhang D.1.2 abgebildet. Der erste effektive Abstand $a_1 = 0,157$ nm entspricht den minimalen Abstand nach VAN OSS und $a_1 = 0,4$ nm entspricht den Angaben von VISSEK für den Kontaktfall [129, 171]. Der effektive Abstand von einem beziehungsweise zwei Nanometern entspricht möglichen effektiven Abständen auf Grund von nanoskaligen Rauheiten auf den Oberflächen.

Im Falle von VAN DER WAALS-Wechselwirkungen führt ein größerer effektiver Abstand im Allgemeinen zu kleinen Kräften und zu einer Verschiebung des Kraftminimums hin zu größeren Rauheitsradien. Dem hingegen führt eine Vergrößerung des Abstandes bei polaren Wechselwirkungen zu einer Verringerung der Haftkraft, ohne dabei die Position des Minimums horizontal zu verschieben. Die unterschiedlichen Verhalten sind wieder mit den verschiedenen Abstandsabhängigkeiten für die Wechselwirkungsenergie zu begründen.

Prinzipiell zeigt sich anhand der durchgeführten Parameterstudie, dass die Oberflächenrauheit einen großen Einfluss auf die sich ausbildenden Haftkräfte hat. Mit Hilfe des gezeigten Modells kann das Verständnis über diesen Einfluss vertieft werden, womit ebenfalls eine bessere Interpretation der gemessenen Haftkräfte möglich wird.

5.1.3 Ermittlung der benötigten Modellparameter

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, haben die Parameter α_R , r_R und a_1 einen großen Einfluss auf die auftretenden Kräfte. Weiterhin werden zur Berechnung der Haftkräfte die HAMAKER-Konstanten für Aluminiumoxid sowie für die Interaktion zwischen Aluminiumoxid und Wasser benötigt. Zusätzlich müssen für die Berechnung der hydrophoben Wechselwirkungen die polare Grenzflächenenergie und die Abklingrate λ bekannt sein (siehe Kapitel 2.3).

Die HAMAKER-Konstanten für die Interaktion zwischen zwei Aluminiumoxidoberflächen können der Literatur entnommen werden (siehe Tabelle 5.1.2). Die Werte sind dabei meist mit Hilfe des LIFSCHITZ-Ansatzes aus den makroskopischen Materialeigenschaften berechnet und gelten strenggenommen nur unter Vakuumbedingungen. Trotzdem können sie näherungsweise ebenfalls für die Interaktion unter trockenen Umgebungsbedingungen genutzt werden. Wie aus den Literaturwerten zu entnehmen ist, sollte die HAMAKER-Konstante für Aluminiumoxid im Bereich um $1,5 \cdot 10^{-19}$ J liegen. Dem widerspricht die Berechnung der HAMAKER-Konstante aus der gemessenen dispersen Oberflächenenergie des Aluminiumoxids mit Hilfe Gleichung (2.3.32). Allerdings ist diese Gleichung nur begrenzt aussagefähig, da sie von einer homogenen Gitterstruktur aus gleichartigen Atomen ausgeht.

Speziell bei Messungen unter Umgebungsbedingungen kann es weiterhin passieren, dass sich auf Grund der Luftfeuchte Adsorptionsschichten auf dem gut benetzenden Aluminiumoxid bilden. Diese können, wie in Kapitel 2.3.1.5 erläutert, je nach Art und Dicke der Adsorptionsschicht positive oder negative Wirkungen auf die entstehenden Haftkräfte haben und müssen somit beim Vergleich der berechneten und gemessenen Kräfte berücksichtigt werden.

Für reines Wasser schwanken die Literaturangaben zur HAMAKER-Konstanten zwischen $3,0$ und $6,4 \cdot 10^{-20}$ J. Der berechnete Wert mit Gleichung (2.3.32) liegt mit $4,1 \cdot 10^{-20}$ J trotz einer nicht homogenen Gitterstruktur im mittleren Bereich der Literaturangaben und wird daher als Wert für die weiteren Berechnungen genutzt. Die starken Schwankungen der Literaturwerte entstehen auf Grund verschiedener Vereinfachungen und unterschiedlicher Ausgangsdaten bei der Berechnung mit Hilfe der LIFSCHITZ-Theorie.

Für die Wechselwirkung zwischen zwei Aluminiumoxidphasen in wässriger Umgebung sind ebenfalls direkt berechnete HAMAKER-Konstanten auf Basis der LIFSCHITZ-Theorie verfügbar und liegen zwischen $3,67$ und $4,72 \cdot 10^{-20}$ J. Die Berechnung mit Hilfe verschiedener Kombinationsgleichungen liefert Werte von $3,4$ bis $4,2 \cdot 10^{-20}$ J. Allerdings sind die Kombinationsregeln nur als Näherung zu sehen und vor allem in Kombination mit Wasser nicht anwendbar. Dies liegt daran, dass die Gleichungen nur gültig sind, wenn die

Tabelle 5.1.2: Berechnete und aus der Literatur entnommene HAMAKER-Konstanten sowie die polare Grenzflächenenergien und Abschwächungsparameter zur Berechnung der Haftkraftverteilungen zwischen trockenem und nassem Aluminiumoxid sowie beschichtetem Aluminiumoxid in Wasser

Parameter	Wert	Quelle / Gl.
HAMAKER-Konstante für Aluminiumoxid	$C_H = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	[14]
	$C_H = 1,52 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	[13]
	$C_H = 1,45 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	[1]
	$C_H = 1,5 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	[90]
	$C_H = 1,54 \dots 1,79 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	[171]
	$C_H = 6,3 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	(2.3.32)
HAMAKER-Konstante für Wasser	$C_H = 3,7 \dots 5,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	[90]
	$C_H = 3,0 \dots 6,4 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	[171]
	$C_H = 4,35 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	[85]
	$C_H = 4,1 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	(2.3.32)
HAMAKER-Konstante für Al_2O_3 (1) in Wasser (2)	$C_{H,121} = 4,43 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	[171]
	$C_{H,121} = 3,67 \dots 4,72 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	[13]
	$C_{H,121} = 6,7 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	[85]
	$C_{H,121} = 3,4 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	(2.3.27)
	$C_{H,121} = 4,2 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	(2.3.30)
polare Grenzflächenenergie zwischen Al_2O_3 DS und Wasser	$w_{\text{VO},0}^{\parallel} = 73,4 \text{ mJ/m}^2$	(2.3.49)
Abschwächungsparameter zur Berechnung der polaren Interaktionen	$\lambda = 0,2 \dots 1 \text{ nm}$	[129]

Interaktion hauptsächlich durch den LONDON-Anteil verursacht wird. Gerade bei Wasser, wo der Hauptanteil auf Grund der starken Polarität durch die KEESOM-Interaktion verursacht wird, ist dies nicht der Fall und führt daher zu falschen Ergebnissen [26, 171]. In der Literatur ist ebenfalls ein direkt gemessener Wert für die HAMAKER-Konstante zu finden. Dieser wurde mit Hilfe des Surface Force Apparatus gemessen und beträgt $6,7 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ [85]. Er ist somit größer als die theoretisch berechneten Werte. In dem im Rahmen der Arbeit durchgeführten Vergleich der gemessenen und berechneten Verteilung liefert dieser ebenfalls die beste Übereinstimmung.

Die polare Grenzflächenenergie für die Interaktion zwischen dem beschichteten Aluminiumoxidpartikel und -substrat in wässriger Umgebung kann mit Hilfe der VAN OSS-Theorie aus den polaren Oberflächenenergien der beteiligten Phasen berechnet werden (siehe

Kapitel 2.3.2.2). Für das beispielhaft betrachtete System ergibt sich somit eine polare Grenzflächenenergie von $w_{\text{VO}}^{\parallel} = 73,4 \text{ mJ/m}^2$.

Der für die Berechnung polarer Wechselwirkungen benötigte Abschwächungsparameter λ entspricht der Ausdehnung der strukturierten Molekülschicht an der Feststoffoberfläche. Bei Wasser sollte dieser Wert ungefähr $0,2 \dots 1 \text{ nm}$ betragen. $0,2 \text{ nm}$ entspricht dabei der Ausdehnung eines Wassermoleküls und ergibt somit die untere Grenze. Auf Grund der starken Polarität tendieren Wassermoleküle, wie bereits im Kapitel 2.3.2.2 beschrieben, zur Bildung von Clustern, im Schnitt bestehend aus 4 bis 5 Molekülen. Dies entspricht einem Clusterdurchmesser von ca. $0,6 \text{ nm}$. Der Abschwächungsparameter sollte somit in einer ähnlichen Größenordnung liegen.

Für den Fall des beschichteten Aluminiumoxids kann die VAN DER WAALS-Wechselwirkung vernachlässigt werden. Dies ist darin begründet, dass die unpolaren Oberflächenenergien der Beschichtung und des Wassers ungefähr gleich groß sind. Somit ergeben sich ähnliche HAMAKER-Konstanten. Zwischen Phasen gleicher oder ähnlicher HAMAKER-Konstanten sind die Wechselwirkungen nur sehr gering, da in diesem Fall die Kohäsionsenergie innerhalb der Phasen gleich der Adhäsionsenergie zwischen den Phasen ist und somit eine Wechselwirkung zwischen den Phasen keinen energetischen Vorteil bringt.

Bei allen bisher aufgeführten Parametern handelt es sich um stoffspezifische Konstanten, welche keiner Verteilung unterliegen sollten. Um jedoch eine Verteilung der Haftkräfte berechnen zu können, sind ebenfalls verteilte Eingangsgrößen erforderlich. Dafür bieten sich die zwei Parameter α_R und r_R an, welche die Rauheit der Substratoberfläche beschreiben.

Eine Möglichkeit, die Verteilung des Rauheitsradius zu beschreiben, bietet sich mit der Bestimmung der *rms*-Rauheit. Per definitionem entspricht diese dem quadratischen Mittelwert des Höhenprofils und entspricht somit der Standardabweichung des Höhenprofils. Schaut man sich die in Abbildung 5.1.6 dargestellte Verteilung der Höhendaten an, ist die Beschreibung mit Hilfe einer Normalverteilung durchaus naheliegend. Unter der Annahme, dass der Radius der Rauheitserhebungen in etwa der *rms*-Rauheit entspricht, kann unter Zuhilfenahme der Normalverteilung eine Verteilung der Rauheitsradien berechnet werden. Somit ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem Rauheitsradius und der *rms*-Rauheit:

$$f(x) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{r_R}{\sqrt{2} \, rms^2} \right) \right) \quad (5.1.14)$$

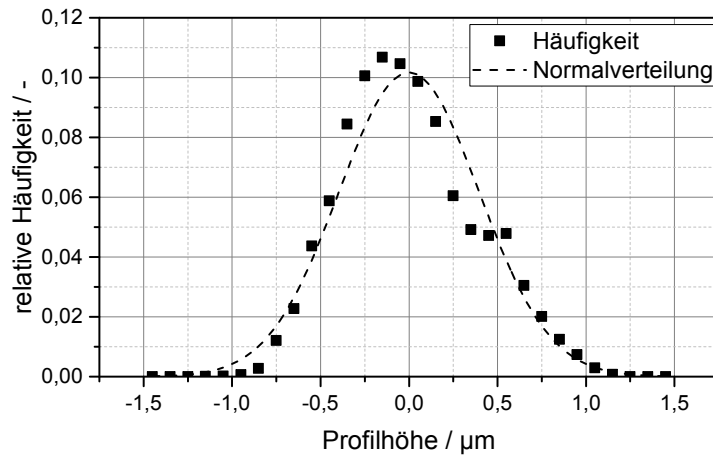


Abbildung 5.1.6: Beispiel einer Verteilung des Höhenprofils eines gerasterten Substrates sowie die mit Hilfe der Normalverteilung beschriebene Verteilung des Höhenprofils

Dabei ist $f(x)$ die linear verteilte Wahrscheinlichkeit und kann Werte von $f(x) = 0 \dots 1$ annehmen. Es ist dabei darauf zu achten, dass immer die Absolutwerte der Rauheitsradien genommen werden, da im Modell keine negativen Radien genutzt werden können. Die Einschränkung ist hinnehmbar, weil die Kontaktpunkte im Realsystem ebenfalls immer lokale Erhebungen sind, selbst wenn das Partikel gerade in einer makroskopischen Senke ist. Alternativ kann auch die Wahrscheinlichkeit nur zwischen 0,5 und 1 variiert werden, um negative Radien zu umgehen.

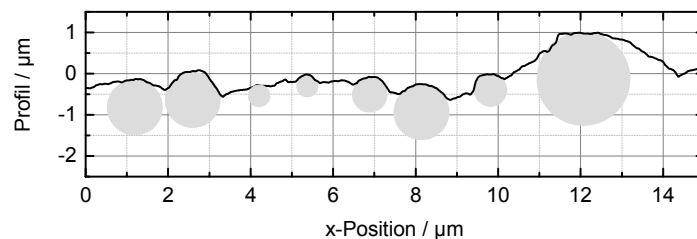


Abbildung 5.1.7: Exemplarisches Linienprofil einer Substratoberfläche, die grauen Kreise entsprechen gedachten Rauheitserhebungen

Die Erhebung der Rauheiten α_R kann hingegen nur geschätzt werden. Abbildung 5.1.7 zeigt exemplarisch ein Linienprofil eines gerasterten Substrates. Die grauen Kreise entsprechen den gedachten Rauheiten. Aus dem Bild lässt sich eine ungefähre mittlere Eintauchtiefe von ca. $\bar{\alpha}_R = 45^\circ$ schließen. Weiterhin wird eine Standardabweichung von ca

$22,5^\circ$ angenommen. Somit ergibt sich ähnlich dem Rauheitsradius unter Verwendung einer Normalverteilung folgender Zusammenhang:

$$f(x) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\alpha_R - \bar{\alpha}_R}{\sqrt{2} (22,5^\circ)^2} \right) \right) \quad (5.1.15)$$

Dabei ist zu beachten, dass der Eintauchwinkel α_R laut der Modellbeschränkung nur zwischen 0° und 90° variieren kann und somit für diesem Fall die eingesetzten Wahrscheinlichkeiten im Intervall $0,023 \leq f(x) \leq 0,977$ liegen muss.

Damit sind alle Parameter bis auf dem Abstand a_1 bestimmt. Auf Grund der nanoskaligen Rauheit auf der Substrat- und Partikeloberfläche ist zu erwarten, dass der Abstand a_1 nicht dem kleinsten möglichen Abstand a_0 am Kontaktpunkt entspricht, sondern eher einen effektiven Abstand, welcher sich als mittlerer Abstand, wie in Abbildung 5.1.8 dargestellt, ergibt. Die Bestimmung dieses effektiven Abstandes ist jedoch nicht ohne weiteres möglich. Da es sich aber bei dem Abstand a_1 um den einzigen unbekannten Parameter handelt, ergibt sich die Möglichkeit, ihn anhand der Anpassung der Modellverteilungen an die gemessenen Verteilungen zu bestimmen.

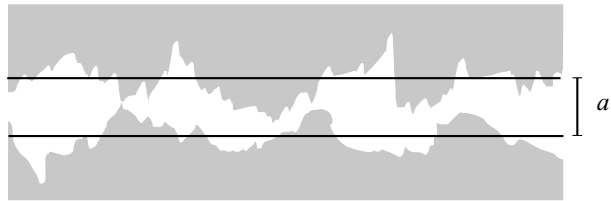


Abbildung 5.1.8: Skizze zur Darstellung des effektiven Abstandes auf Grund nanoskaliger Rauheiten auf der Substrat- und Partikeloberfläche

5.1.4 Vergleich der modellierten und gemessenen Verteilungen

Ziel des folgenden Abschnittes ist der Vergleich zwischen den gemessenen VAN DER WAALS- und polaren Haftkräften mit den berechneten Haftkraftverteilungen. Bei den gemessenen Verteilungen wurden alle Kraft-Abstands-Kurven, bei denen es Anzeichen auf kapillare Wechselwirkungen gab, nicht berücksichtigt. Somit ist sichergestellt, dass nur nicht kapillare Wechselwirkungen wie die VAN DER WAALS-Kraft und polare Wechselwirkungen für die Haftkraftausbildung verantwortlich sind.

Die so erhaltenen Verteilungen sind in Abbildung 5.1.9 als durchgehende Linie dargestellt. Die schwarze Linie zeigt die Verteilung der Haftkräfte zwischen dem Aluminiumoxidpartikel

und -substrat in trockener Umgebung. Die graue Kurve links davon zeigt die gleiche Versuchsreihe in wässriger Umgebung. Wie zu erwarten, nehmen die Kräfte auf Grund der verringerten HAMAKER-Konstante ab. Ganz rechts ordnet sich die Kurve für beschichtetes Aluminiumoxid in Wasser ein. Wie zu erkennen, führt die schlechte Benetzung zu Kräften, die sogar die Kräfte im Trockenem überschreiten. Auffällig ist weiterhin die unterschiedliche Form der Verteilungen, wenn man das beschichtete und unbeschichtete Aluminiumoxid vergleicht.

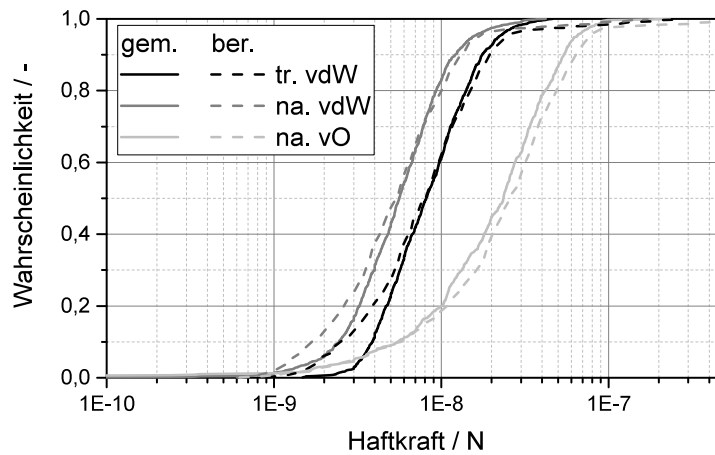


Abbildung 5.1.9: Beispielhafter Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Haftkraftverteilungen für trockenes Aluminiumoxid (schwarz), Aluminiumoxid in Wasser (grau) und beschichtetes Aluminiumoxid in Wasser (hellgrau)

Die gestrichelten Linien in Abbildung 5.1.9 stellen die mit Hilfe des Modells berechneten Verteilungen, bestehend aus jeweils 1000 berechneten Kräften, dar. Die endgültig genutzten Parameter sind in Tabelle 5.1.3 zu finden. Wie zu erkennen, ist der prinzipielle Verlauf der berechneten Verteilungen ähnlich denen der gemessenen und sowohl Anstiege als auch die Größenordnungen der Kräfte werden gut wiedergegeben.

Im Falle der VAN DER WAALS dominierten Wechselwirkungen zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung im oberen Bereich der Verteilungen, während im unteren Bereich eine erhöhte Abweichung zwischen den gemessenen und berechneten Kurven auftritt. Der Abstand zwischen der im trockenen und nassen Medium gemessenen sowie berechneten Kurve ist gleich. Dabei ist zu beachten, dass für die trockenen Messungen eine reduzierte effektive HAMAKER-Konstante auf Grund einer angenommenen Adsorptionsschicht von Wassermolekülen auf den Oberflächen genutzt wurde (siehe Gleichung (2.3.39)).

Tabelle 5.1.3: Verwendete Parameter zur Berechnung der Haftkraftverteilungen

Parameter	Wert
HAMAKER-Konstante für Aluminiumoxid	$C_H = 15,0 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
HAMAKER-Konstante für Wasser	$C_H = 4,1 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
HAMAKER-Konstante für Aluminiumoxid in Wasser	$C_H = 6,7 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
Effektive HAMAKER-Konstante für Aluminiumoxid durch Wasseradsorptionsschicht	$C_H = 10,0 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
Adsorptionsschichtdicke	$s_{\text{Ads}} = 0,15 \text{ nm}$
Polare Grenzflächenenergie für beschichtetes Aluminiumoxid in Wasser	$w_{\text{VO}}^{\parallel} = 73,4 \text{ mJ/m}^2$
Partikelradius	$r_P = 12,5 \text{ }\mu\text{m}$
Mittlere Eintauchtiefe	$\alpha_R = 45^\circ$
Standardabweichung der Eintauchtiefe	$\sigma_{\alpha_R} = 22,5^\circ$
<i>rms</i> -Rauheit	$rms = 0,5 \text{ }\mu\text{m}$
Mindestabstand	$a_0 = 0,157 \text{ nm}$
Effektiver Abstand	$a_1 = 0,9 \text{ nm}$

Auch im Falle der polaren Wechselwirkungen zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Haftkraftverteilungen. Der gemessene flachere Anstieg der Verteilung bei den geringen Haftkräften wird auch durch die Modellrechnung wiedergegeben. Der unterschiedliche Verlauf der einerseits VAN DER WAALS und andererseits polar dominierten Verteilungen lässt sich mit den unterschiedlichen Abstandsverhalten der beiden Wechselwirkungen erklären. Während die VAN DER WAALS-Kräfte die Abhängigkeit zwischen dem Abstand und der Kraft auf einer Potenzfunktion beruht, wird bei polaren Wechselwirkungen ein exponentieller Verlauf herangezogen.

Prinzipiell bietet das vorgestellte Modell die Möglichkeit, neben der Haftkraftverteilung auch die Verteilung der Haftenergie vorherzusagen. Wie allerdings bereits in Kapitel 4.2.3.1 erläutert, sind die gemessenen Haftenergien nicht vertrauenswürdig. Daher ist auch ein Vergleich der berechneten und gemessenen Energien nicht ohne weiteres möglich. Dies zeigt sich auch deutlich in der im Anhang D.1.2 dargestellten Abbildung D.1.3. Es ist zu erkennen, dass die gemessenen Verteilungen um etwa eine Größenordnung über den berechneten liegen. Dies liegt, wie bereits beschrieben, an den überlagerten Effekten, die einen Einfluss auf die Kraft-Abstands-Kurven haben und bei der Integration dieser zu großen systematischen Fehlern führen.

5.2 Modellierung von Kapillarkräften

Wie bereits bei den theoretischen Grundlagen in Kapitel 2.3.3 beschrieben, existiert bereits eine große Anzahl an Ansätze um Kapillarkräfte zu beschreiben. Allen Berechnungen auf Basis des Kraftansatzes ist jedoch gemein, dass sie ein konstantes Volumen der Kapillarbrücke voraussetzen. Während diese Annahme bei Kapillarbrücken aus einer flüssigen Phase in Ordnung ist, führt sie bei Gaskapillaren zu falschen Ergebnissen, da sich das Volumen des Gases in Abhängigkeit vom Druck ändert. Eine Möglichkeit, die Eigenschaften der Gaskapillare mit einzubeziehen, ist der thermodynamische Ansatz nach ATTARD [7]. Dabei handelt es sich um einen energetischen Ansatz, der neben der Ober- und Grenzflächenenergie der beteiligten Phasen auch die thermodynamische Energie der Gasphase berücksichtigt. Allerdings wurden alle Ergebnisse unter der Annahme einer Gaskapillare zwischen zwei gleich großen Kugeln berechnet.

Im Folgenden wird daher ein Modell entwickelt, welches ebenfalls einen energetischen Ansatz hat und die Eigenschaften der Gaskapillare berücksichtigt. Dazu wird ein ideales Verhalten des Gases angenommen, womit der Zusammenhang zwischen dem Druck und dem Gasvolumen mit der idealen Gasgleichung beschrieben werden kann. Somit kommt neben der Minimierung der Oberflächenenergie die Beachtung der idealen Gasgleichung als weitere Gleichung hinzu.

5.2.1 Modellentwicklung

Grundlage für die Modellentwicklung ist die schematische Darstellung in Abbildung 5.2.1. Diese entspricht grundlegend dem bereits in der Theorie vorgestellten Modell zur Berechnung von flüssigen Kapillarbrücken (siehe Kapitel 2.3.3). Der Unterschied liegt darin, dass die Grenzflächen zwischen dem Partikel und der Gasphase, wie auch zwischen dem Partikel und der flüssigen Phase vertauscht sind. Weiterhin wurde ein neuer Parameter θ_i^* eingeführt, welcher den inversen Kontaktwinkel zwischen Gas und Feststoff beschreibt und mit dem normalen Kontaktwinkel über Gleichung (5.2.1) verknüpft ist:

$$\theta_i^* = 180^\circ - \theta_i \quad (5.2.1)$$

Ausgangspunkt für die folgenden Betrachtungen ist die Beschreibung der Ober- und Grenzflächenenergien mit folgender Gleichung:

$$W = \sum A_{\text{sg},i} (\gamma_{\text{sg},i} - \gamma_{\text{sl},i}) + A_{\text{lg}} \gamma_{\text{lg}} \quad (5.2.2)$$

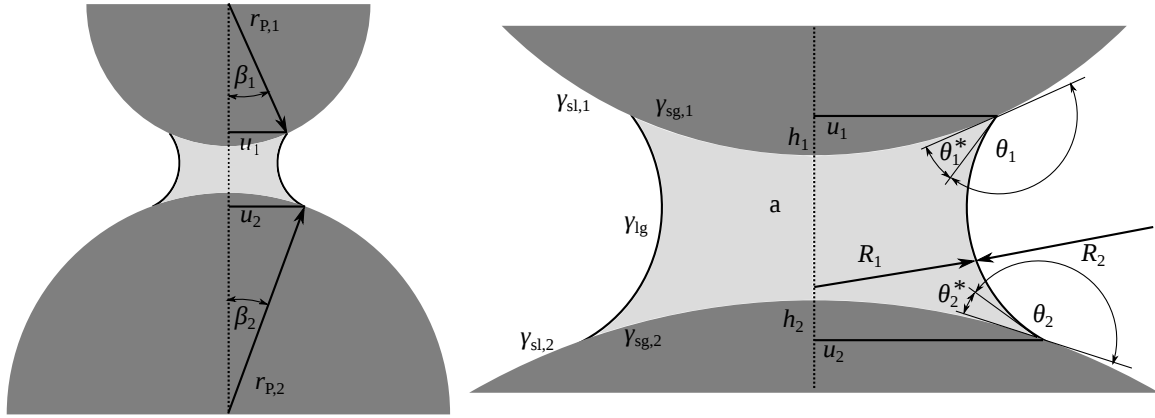


Abbildung 5.2.1: Schematische Darstellung der benutzten Geometrie für die Berechnung gasgefüllter Brücken zwischen zwei Partikeln in einem rotationssymmetrischen System

Dabei entspricht $A_{sg,i}$ der Fläche zwischen den Partikeln und der gasgefüllten Kapillare und der Ausdruck $\gamma_{sg,i} - \gamma_{sl,i}$ der Änderung der Energie auf Grund der Umbenetzung des Partikels durch die Gasphase. Mit dieser Methode wird nicht die gesamte Energie des Systems berechnet, sondern nur die Änderung durch die Umbenetzung. Beim anschließenden durchzuführenden Minimierungsprozess macht das jedoch keinen Unterschied. A_{lg} und γ_{lg} entsprechen der Fläche und der dazugehörigen Grenzflächenenergie zwischen der gasgefüllten Brücke und der umgebenden Flüssigkeit. Da die Ober- und Grenzflächenenergien der beteiligten Phasen bekannte Stoffparameter sind, müssen zur Berechnung der Energie nur die beteiligten Flächen berechnet werden.

Für die Fläche zwischen den Partikeln und der Gaskapillare gilt unter Annahme kugelförmiger Partikel:

$$A_{sg,i} = 2 \pi r_{P,i}^2 (1 - \cos \beta_i) \quad (5.2.3)$$

Dabei ist β_i der Eintauchwinkel zwischen dem Partikel und der Kapillare. Für die Berechnung der Fläche zwischen der umgebenden Flüssigkeit und der Gasbrücke muss die Kontur des Meniskus berechnet werden. Dazu muss die bereits in Kapitel 2.3.3 vorgestellte LAPLACE-Gleichung gelöst werden, welche die Druckdifferenz an einer Phasengrenze mit deren Krümmungsradien zusammenführt:

$$\Delta p = \gamma_{lg} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (5.2.4)$$

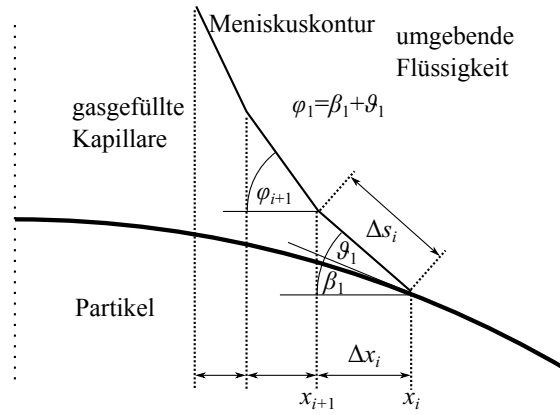


Abbildung 5.2.2: Schematische Darstellung der Meniskuskontur sowie die benötigten Parameter zur Berechnung der Krümmungsradien R_1 und R_2

Der konvexe Radius R_1 ist dabei nach innen gerichtet und trägt so zu einer Druckerhöhung in der Gasbrücke bei, während der Radius R_2 konkav ist und somit den Druck innerhalb der Brücke erniedrigt. Wie in Abbildung 5.2.1 dargestellt, sind die Radien immer orthogonal zur gekrümmten Oberfläche gerichtet. Für Gleichung (5.2.4) existiert keine allgemein gültige analytische Lösung welche die Berechnung der beiden Krümmungsradien ermöglicht. Jedoch können für den Fall einer rotationssymmetrischen Geometrie Gleichungen in diskretisierter Form zur Berechnung der Krümmungsradien aufgestellt werden. Dazu wird die Kontur des Meniskus näherungsweise, wie in Abbildung 5.2.2 dargestellt, durch eine Aneinanderreihung von Geraden dargestellt.

Ausgangspunkt für die folgenden Berechnungen ist der Punkt des Dreiphasenkontaktes. Bei gegebenem Eintauchwinkel β_1 und inversem Kontaktwinkel θ_1^* kann der Winkel φ_1 für den Punkt des Dreiphasenkontaktes durch Gleichung (5.2.5) berechnet werden:

$$\varphi_1 = \beta_1 + \theta_1^* \quad (5.2.5)$$

Der Winkel φ_1 entspricht dabei dem Anstieg der ersten Geraden, welche die Kontur des Meniskus beschreibt. Jeder weitere Winkel φ_i ergibt sich dann durch

$$\varphi_i = \varphi_{i-1} + \Delta\varphi, \quad (5.2.6)$$

wobei $\Delta\varphi$ ein fester Parameter ist. Je kleiner dieser, desto feiner ist die Auflösung der Diskretisierung. Ist der Winkel φ_i bekannt, ergibt sich für den Krümmungsradius $R_{1,i}$

$$R_{1,i} = \frac{x_i}{\sin \varphi_i} \quad (5.2.7)$$

mit:

$$x_i = x_{i-1} - \cos \varphi_{i-1} \Delta s_{i-1} \quad (5.2.8)$$

x_i ist dabei der Abstand des aktuellen Punktes von der Symmetrielinie und Δs_i die Länge der Geraden zur Annäherung an die Meniskuskontur. Der zweite Krümmungsradius $R_{2,i}$ berechnet sich einfach aus dem Quotient der Länge der Geraden Δs_i und der Änderung des Anstieges $\Delta \varphi$:

$$R_{2,i} = \frac{\Delta s_i}{\Delta \varphi} \quad (5.2.9)$$

Somit sind alle benötigten Größen definiert. Sind sowohl die Winkel β_1 und θ_1^* , als auch die Änderung des Anstieges $\Delta \varphi$ gegeben, können die Krümmungsradien zu jedem Punkt i ermittelt werden. Dazu muss durch numerische Minimierungsverfahren für jeden Punkt i ein Δs_i gefunden werden, durch das die mit Hilfe der LAPLACE-Gleichung berechnete Druckdifferenz Δp einem vorgegeben Wert entspricht.

Wenn die Kontur des Meniskus berechnet ist, kann anschließend darauf aufbauend dessen Oberfläche berechnet werden. Da als Verbindung der einzelnen diskret berechneten Punkte eine Gerade angenommen wird, entspricht die Geometrie zwischen den beiden Punkten auf Grund der Rotationssymmetrie jeweils einem Kegelstumpf. Die Oberfläche zwischen den Punkten ergibt sich somit durch

$$A_{lg,i} = \pi(x_i + x_{i+1})\Delta s_i \quad (5.2.10)$$

und die gesamte Oberfläche zu

$$A_{lg} = \sum A_{lg,i} . \quad (5.2.11)$$

Damit sind alle benötigten Flächen definiert und die energetische Bilanz der Ober- und Grenzflächenenergien aus Gleichung (5.2.2) kann aufgestellt werden.

Als Nebenbedingung muss darauf geachtet werden, dass die ideale Gasgleichung nicht verletzt wird:

$$(p + \Delta p) V_g = n R T \quad (5.2.12)$$

p ist dabei der Absolutdruck des Systems und V_g das Gasvolumen im Meniskus. Dieses ergibt sich aus dem Volumen innerhalb der Brücke V_{Br} abzüglich des Volumens der beiden

Kugelsegmente $V_{KS,i}$ der Partikel, die in die Gasbrücke hineintauchen. Das Volumen der Brücke kann, ähnlich der Oberfläche, zwischen den diskret berechneten Punkten mit Hilfe der Kegelstumpfgeometrie berechnet werden:

$$V_{Br} = \sum \frac{\pi \Delta s_i \sin \phi_i}{3} (x_i^2 + x_i x_{i+1} + x_{i+1}^2) \quad (5.2.13)$$

Die Volumen der Kugelsegmente können mit Hilfe von Gleichung (5.2.14) berechnet werden:

$$V_{KS,i} = \frac{\pi h_i}{3} (3 u_i^2 + h_i^2) \quad (5.2.14)$$

Dabei sind u_i der Abstand des Dreiphasenkontaktes zur Symmetrielinie und h_i die Eindringtiefe der Partikel in die Brücke. Bei gegebenen Partikelradius $r_{P,i}$ und Eintauchwinkel β_i gilt dabei:

$$u_i = \sin \beta_i r_{P,i} \quad (5.2.15)$$

$$h_i = r_{P,i} (1 - \cos \beta_i) \quad (5.2.16)$$

Bei bekanntem Partikelradius ergibt sich aus den aufgestellten Gleichungen, dass zur Berechnung der Kapillarkraft die Ober- und Grenzflächenenergien der beteiligten Phasen gegeben sein müssen. Weiterhin muss eine Schrittweite $\Delta\varphi$ gegeben sein, um die Kontur des Meniskus berechnen zu können. Zusätzlich wird bei der Berechnung eine konstante Stoffmenge n vorgegeben. Diese ersetzt die Annahme eines konstanten Volumens, welche typischerweise bei der Berechnung flüssiger Kapillarbrücken getroffen wird. Prinzipiell ist es jedoch auch möglich Diffusion und Gaslöslichkeit zu betrachten und somit n als eine Funktion weiterer Parameter zu beschreiben.

Zu den freien Variablen, die während des Minimierungsprozesses geändert werden können, gehören der Eintauchwinkel β_1 , der inverse Kontaktwinkel θ_1^* sowie eine Druckdifferenz Δp . Eintauch- und Kontaktwinkel am zweiten Partikel β_2 und θ_2^* ergeben sich anschließend durch die Berechnung der energetisch optimalen Meniskuskontur. Die durchzuführende Minimierung der Ober- und Grenzflächenenergien wurde mit Hilfe einer MATLAB-Routine durchgeführt. Zur Überprüfung des Ergebnisses ist es möglich, mit Hilfe der Gleichungen (2.3.52) und (2.3.53) sowie den ermittelten Kontakt- und Eintauchwinkeln, die wirkenden Kräfte auf die Partikel zu berechnen. Diese müssen auf Grund des bestehenden Kräftegleichgewichtes gleich sein.

5.2.2 Parameterstudie zum Kapillarkraftmodell

Ausgehend von den Kapillarkraftmodellen aus Kapitel 2.3.3 ergeben sich drei Parameter, die einen direkten Einfluss auf die Haftkraft haben sollten. Dazu gehören der Partikeldurchmesser r_p , die Grenzflächenenergie zwischen dem Gas und der Flüssigkeit sowie der Kontaktwinkel (siehe Kapitel 2.3.3). Als weiterer Parameter sollte im hergeleiteten Modell die Stoffmenge einen Einfluss auf die Kraft haben, da dieser Parameter das Volumen der Gasbrücke aus den klassischen Modellen ersetzt.

Der obere Teil in Abbildung 5.2.3 zeigt den berechneten Verlauf der Kraft und des Absolutdruckes in der Gaskapillare als Funktion des Partikelabstandes. Die Haftkraft ist dabei, wie in der Literatur üblich, zur besseren Vergleichbarkeit auf den Partikelradius normiert. Letztendlich wird die Haftkraft durch Ableitung der berechneten Energie nach dem Partikelabstand ermittelt. In der selben Abbildung unten sind der zugehörige berechnete Verlauf des Eintauchwinkels β und des numerisch berechneten inversen Kontaktwinkels θ_n^* zu finden. Die Abbildung 5.2.4 stellt die berechnete Kontur des Meniskus bei verschiedenen Partikelabständen dar. Die dabei genutzten Parameter sind in Tabelle 5.2.1 gelistet und gelten bis auf weiteres als Standardparameter, sofern nichts anderes festgelegt ist. Die Ober- und Grenzflächenenergien entsprechen denen des beschichteten Aluminiumoxids in Wasser. Die festgelegte Schrittweite für die Berechnung der Meniskuskontur von $\Delta\phi = 0,5^\circ$ entspricht einem guten Kompromiss zwischen schneller Berechnung und benötigter Genauigkeit.

Tabelle 5.2.1: Standardparameter zur Berechnung der kapillaren Haftkräfte, die Ober- und Grenzflächenenergien entsprechen dem beschichteten Aluminiumoxid in Wasser

Parameter	Wert
Oberflächenenergie fest/gas	$\gamma_{sg} = 20,0 \text{ mJ/m}^2$
Grenzflächenenergie fest/flüssig	$\gamma_{sl} = 38,0 \text{ mJ/m}^2$
Oberflächenenergie flüssig/gas	$\gamma_{lg} = 72,8 \text{ mJ/m}^2$
Partikelradius	$r_{p,1} = r_{p,2} = 12,5 \text{ }\mu\text{m}$
Temperatur	$T = 293 \text{ K}$
universelle Gaskonstante	$R_{\text{Gas}} = 8,314 \text{ J/(mol K)}$
Stoffmenge	$n = 10^{-17} \text{ mol}$
Schrittweite für Konturberechnung	$\Delta\phi = 0,5^\circ$

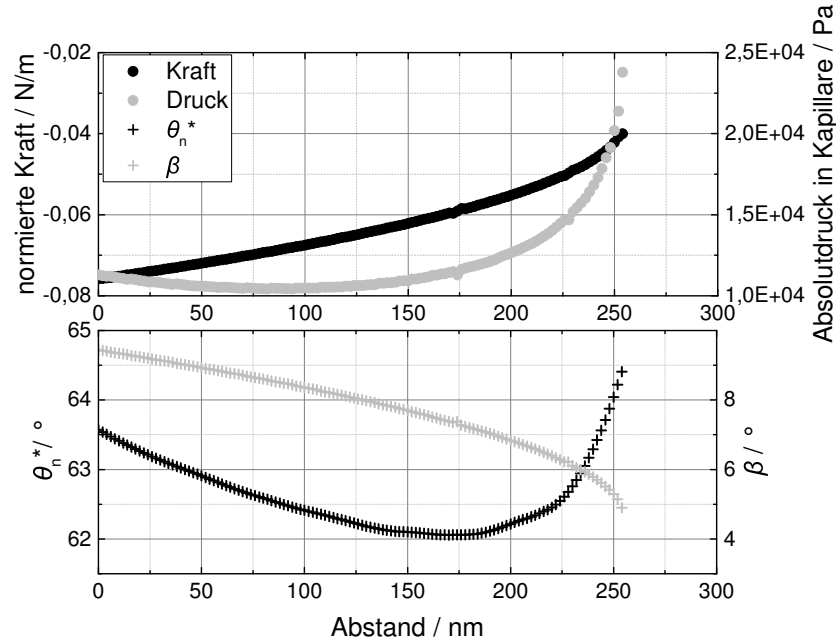


Abbildung 5.2.3: Verlauf der Haftkraft, des Absolutdruckes innerhalb der Gasbrücke sowie der Eintauch- und der berechnete inverse Kontaktwinkel als Funktion des Partikelabstandes unter Benutzung der in Tabelle 5.2.1 gelisteten Standardparameter

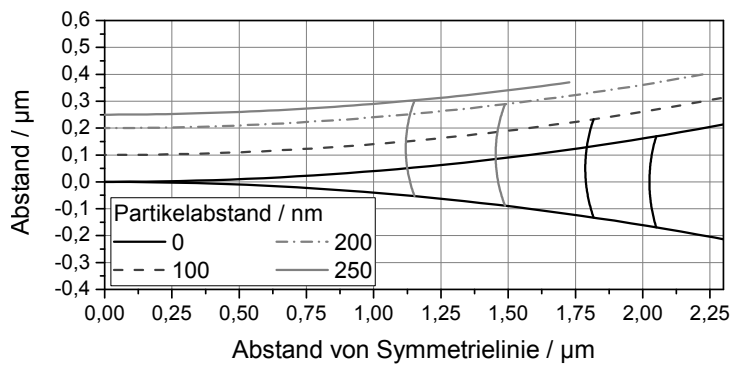


Abbildung 5.2.4: Meniskuskontur bei verschiedenen Partikelabständen unter Anwendung der Standardparameter

Nach Abbildung 5.2.3 ist die Haftkraft im Kontaktpunkt am größten und nimmt mit zunehmenden Partikelabstand anfangs linear und später überproportional ab. Dieser Verlauf entspricht dem geschilderten Verlauf der Haftkraft von ATTARD [7]. Dies ist bereits ein erster Unterschied zum klassischen Kapillarmodell für Flüssigkeitsbrücken, da dort der Kraftabbau mit zunehmenden Abstand verlangsamt beschrieben wird. Der Absolutdruck innerhalb der Gasbrücke bleibt dabei bis zu einem Abstand von ca. 150 nm nahezu konstant und steigt danach anfangs langsam und dann immer schneller an. Parallel dazu wird mit größer werdendem Partikelabstand der Eintauchwinkel β kleiner, da die Brücke eher in die Länge gezogen wird und daher die gasbenetzte Fläche am Partikel abnimmt. Der berechnete inverse Kontaktwinkel θ_n^* zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit vom Partikelabstand. Wie zu erkennen, wird dieser erst kleiner und nach dem Durchlaufen eines Minimum wieder größer. Dies widerspricht scheinbar der gängigen Annahme, dass der Kontaktwinkel eine unabhängige Größe ist, die, wie mit Hilfe der YOUNG-Gleichung (siehe Kapitel 2.2.2.1) definiert, nur von den Ober- und Grenzflächenenergien abhängt.

Eine mögliche Erklärung anhand eines Gedankenmodells, warum Kontaktwinkel in Gassystemen variieren können, ist im Anhang D.2 aufgeführt. Dabei zeigt sich, dass auf Grund der Kompression des Gas ein weiterer Freiheitsgrad entsteht und somit ein zusätzlicher Einflussfaktor auf das Gleichgewicht einwirkt. Analog dazu ist beispielsweise der Einfluss der Schwerkraft bei der Kontaktwinkelmessung großen Tropfen zu sehen. Auch dort entsteht durch die Schwerkraft ein weiterer Einflussfaktor, welcher sich durch eine Änderung des Kontaktwinkels zeigt.

Das abrupte Ende der Modellierung bei einem Partikelabstand von knapp über 250 nm geht auf das spezielle Verhalten der Gasmenisken zurück. Ab diesem Punkt ist es für das System günstiger, die gasgefüllte Brücke durch eine Druckerhöhung, das heißt durch eine Verkleinerung des konvex nach innen gerichteten Krümmungsradius R_1 , immer weiter zusammenzuziehen und somit das Volumen zu verkleinern. Gleichzeitig wird der Krümmungsradius R_2 immer größer. Dabei wird ein Punkt erreicht, bei dem der Krümmungsradius R_2 gegen unendlich tendiert und das numerische Lösungsverfahren versagt. Im Realfall sollte die stetige Druckerhöhung innerhalb der Brücke dafür sorgen, dass sich das Gas in die Umgebungsflüssigkeit löst und die Brücke abreißt. Dieser Prozess ist allerdings im Modell nicht integriert. Prinzipiell ist davon auszugehen, dass bei den gewählten Parametern keine Gasbrücken zwischen den Partikeln existenzfähig ist und daher die Kapillarkraft null ist.

Schaut man sich zusätzlich die berechnete Kontur des Meniskus in Abbildung 5.2.4 an, fällt auf, dass diese wie bereits erwähnt mit größeren Partikelabstand Richtung

Symmetrielinie wandert und sich somit der Krümmungsradius R_1 verkleinert. Die nach außen gerichtete Krümmung R_2 bleibt hingegen nahezu konstant, was auch im Druckanstieg innerhalb der Gasbrücke zu erkennen ist.

Der Einfluss der Oberflächenenergie der Flüssigkeit auf die Haftkraft bei Partikelkontakt ist in Abbildung 5.2.5 zu sehen. Dabei wurde neben der Oberflächenenergie der Flüssigkeit die Grenzflächenenergie zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff so geändert, dass die YOUNG-Gleichung immer den gleichen Kontaktwinkel ergibt und somit dieser Parameter konstant bleibt. Wie zu erkennen, steigt die Haftkraft proportional zur Oberflächenenergie an. Dies entspricht auch den Vorhersagen aus den klassischen Kapillarkraftmodellen. Gleichzeitig verringert sich, wie im Diagramm zu erkennen, der Absolutdruck in der Gasbrücke und scheint sich asymptotisch einem Grenzwert zu nähern. Daraus folgt eine Erhöhung des Gasvolumens, womit ebenfalls der Eintauchwinkel β größer wird und sich einem Endwert anzunähern scheint.

Dabei ergibt sich ebenfalls eine Änderung des berechneten inversen Kontaktwinkels bei einer Änderung der Oberflächenenergie, obwohl nach der YOUNG-Gleichung dieser konstant ca. 75° annehmen sollte. Wie jedoch im unteren Diagramm zu erkennen, variiert dieser im untersuchten Bereich zwischen ca. $45^\circ \dots 65^\circ$. Dieses Verhalten zeigt sich ebenfalls bei der Darstellung der Meniskuskontur in Abbildung 5.2.6. Die Erklärung des Verhaltens ist interessanterweise im konstanten Kontaktwinkel nach YOUNG zu suchen. Vergrößert sich die Oberflächenenergie γ_{lg} , muss zum Erhalten eines konstanten Kontaktwinkels die Grenzflächenenergie zwischen dem Feststoff und der Flüssigkeit erhöht werden. Daraus folgt, dass bei der Minimierung der Systemenergie eine Verschiebung der Dreiphasenlinie in Richtung höherer Eintauchwinkel erfolgt, um die fest/flüssig Grenzfläche möglichst zu minimieren. Um dies zu erreichen, muss der Druck innerhalb der Gasbrücke über die Änderung der Krümmungsradien gesenkt werden. Wie zu erkennen, werden dabei in diesem Fall gleichzeitig R_1 und R_2 größer, um sowohl den Druck zu verringern als auch die Fläche der Meniskuskontur minimal zu halten. Dies führt wiederum zwangsweise zu einer Änderung des berechneten Kontaktwinkels.

Um den Einfluss des YOUNG-Kontaktwinkels auf die Kapillarkraft zu untersuchen, kann dieser durch die Änderung der Grenzflächenenergie zwischen dem Feststoff und der Flüssigkeit variiert werden. Dabei ist die Oberflächenenergie γ_{lg} unverändert, um keine Mehrfachabhängigkeiten zu generieren. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.2.7 dargestellt. Dabei ist bei der Darstellung des Druckes und der Kraft zwischen zwei verschiedenen Annahmen zu unterscheiden. Die schwarzen Symbole repräsentieren die Werte, bei denen die vorgegebenen inversen Kontaktwinkel nach YOUNG bei beiden Partikeln gleich sind. Im

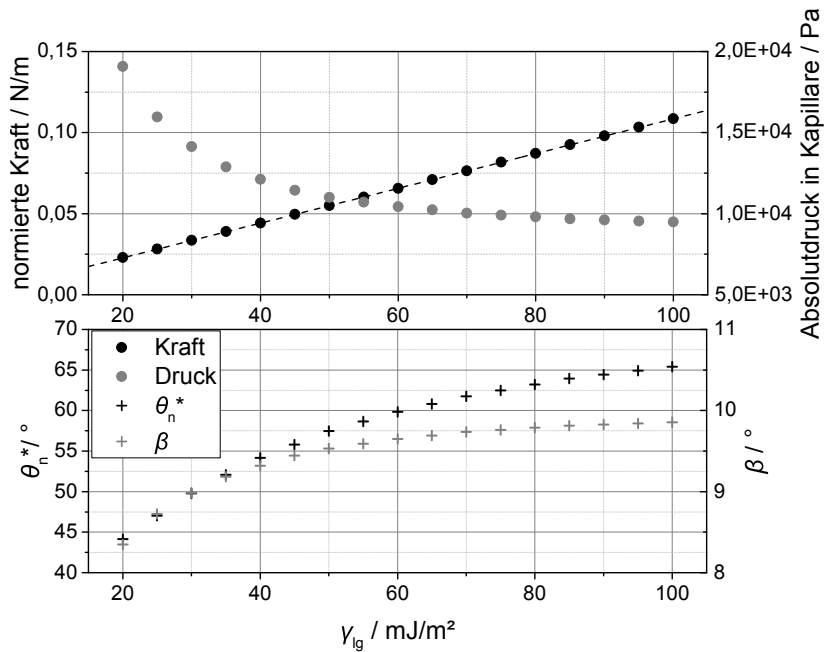


Abbildung 5.2.5: Verlauf der Haftkraft, des Absolutdruckes innerhalb der Gasbrücke sowie des Eintauch- und inversen berechneten Kontaktwinkels als Funktion der Oberflächenenergie γ_{lg} der Flüssigkeit

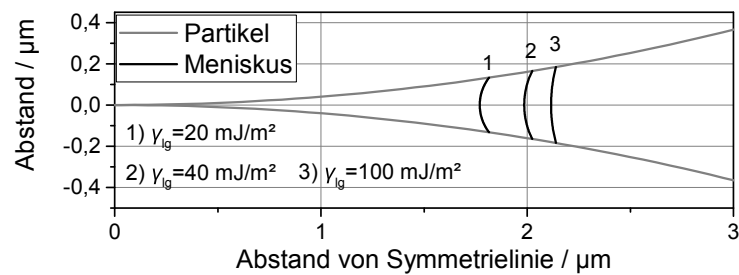


Abbildung 5.2.6: Kontur des Meniskus als Funktion der Oberflächenenergie der Flüssigkeit bei Partikelkontakt

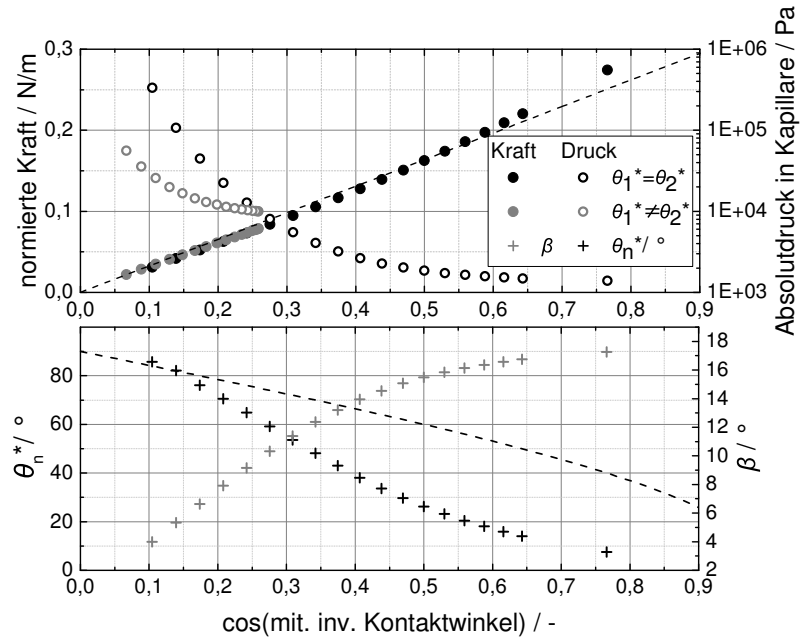


Abbildung 5.2.7: Verlauf der Haftkraft, des Absolutdruckes in der Gasbrücke sowie des Eintauch- und inversen berechneten Kontaktwinkels als Funktion des inversen Kontaktwinkels θ^* nach YOUNG

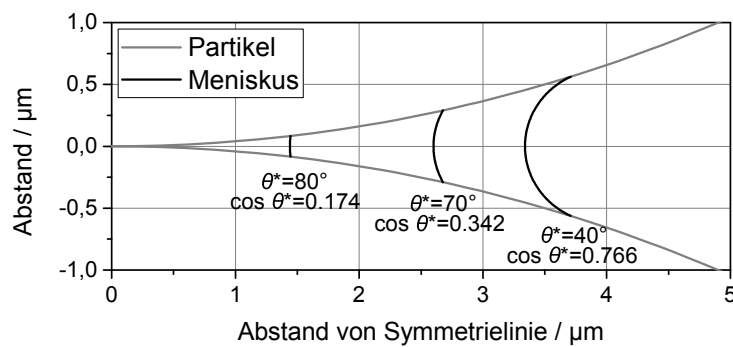


Abbildung 5.2.8: Kontur des Meniskus als Funktion des inversen Kontaktwinkels bei gleichen Benetzungseigenschaften der Partikel

Gegensatz dazu entspricht der inverse Kontaktwinkel der grauen Symbole dem berechneten Mittel nach Gleichung (5.2.17):

$$\cos \theta^* = \frac{\cos \theta_1^* + \cos \theta_2^*}{2} \quad (5.2.17)$$

Wie zu erkennen, liegt die Haftkraft, wenn man diese über den Kosinus des inversen Kontaktwinkels aufträgt, auf einer Geraden mit einem Nullpunkt bei $\cos \theta^* = 0$, was einem Kontaktwinkel von 90° entspricht. Das Verhalten entspricht dem der Kapillarkraftmodelle aus Kapitel 2.3.3. Hingegen unterscheiden sich, trotz gleicher Haftkraft, die Drücke innerhalb der Gasbrücke teils erheblich um fast eine Größenordnung. Daraus zeigt sich, dass im Falle von Gasbrücken kein direkter Zusammenhang zwischen dem Druck im Meniskus und der Haftkraft besteht. Es zeigt sich weiterhin, dass trotz teilweisen Überdrucks in der Brücke, welcher bei einem kleinen Kosinus auftritt, sich eine Haftkraft zwischen den Partikeln ausbildet. Somit haben die Oberflächenenergien in diesen Größenordnungen den maßgebenden Einfluss auf die entstehenden Kräfte.

Im unteren Teil des Diagramms ist wieder der Verlauf des Eintauchwinkels und des berechneten inversen Kontaktwinkels angegeben. Die Punkte gelten dabei nur für den Fall gleicher Benetzungseigenschaften beider Partikel. Die schwarz gestrichelte Linie verdeutlicht den theoretischen Verlauf des inversen Kontaktwinkels bei Gültigkeit der YOUNG-Gleichung. Wie zu erkennen, stimmen sie anfangs überein. Bei zunehmend besserer Gasbenetzung ist der berechnete inverse Kontaktwinkel jedoch deutlich kleiner. Gleichzeitig steigt der Eintauchwinkel β stark an, das heißt die Partikel sinken in die Gasbrücke ein. Dies ist auch in der Darstellung der Meniskuskontur in Abbildung 5.2.8 deutlich zu erkennen. Das Verhalten ist nachvollziehbar, da zum Einstellen einer besseren Gasbenetzung die Grenzflächenenergie γ_{sl} vergrößert wird. Dadurch ist das System bestrebt, die dazugehörige Fläche zu minimieren, was über eine Vergrößerung des Eintauchwinkels erfolgt. Dazu muss wiederum der Druck in der Kapillare verringert werden. Im Gegensatz zum vorhergehenden Fall (siehe Diagramm 5.2.6), wird dieses mal R_1 größer und gleichzeitig R_2 kleiner, was zu der gezeigten starken Druckänderung in der Gasbrücke führt. Dadurch wird die Oberfläche der Brücke überproportional vergrößert. Dies ist aber durch die damit einhergehende Minimierung der fest/flüssig Grenzfläche kompensiert.

Obwohl der berechnete inverse Kontaktwinkel θ_n^* teils stark von dem inversen Kontaktwinkel nach YOUNG abweicht, verhält sich die Haftkraft, wie in Abbildung 5.2.7 zu erkennen, trotzdem proportional zu diesem. Dies ist dahingehend interessant, dass die

Kontaktwinkel am Partikel zwar nicht den YOUNG-Winkeln entsprechen, die aus dem YOUNG-Winkel abgeleiteten Zusammenhänge aber letzten Endes trotzdem stimmen.

Die Abhängigkeit der Haftkraft von der mittleren Partikelgröße ist in Abbildung 5.2.9 dargestellt. Die mittlere Partikelgröße berechnet sich dabei, wie bereits in Kapitel 2.3.1.1 erwähnt, nach Gleichung (5.2.18):

$$r_P^* = \frac{2 r_{P,1} r_{P,2}}{r_{P,1} + r_{P,2}} \quad (5.2.18)$$

In Abbildung 5.2.9 sind die beiden Fälle zu unterscheiden, bei denen einerseits die beiden Partikel gleich groß sind und somit $r_{P,1} = r_{P,2}$ gilt, sowie andererseits die Partikelradien unterschiedliche Werte annehmen. Da nach der klassischen Theorie der Kapillarkraft die Haftkraft direkt proportional zum Partikelradius und die dargestellte Haftkraft auf diesen normiert ist, sollte es keine Abhängigkeit zwischen dem mittleren Partikelradius und der normierten Haftkraft geben. Wie jedoch zu erkennen ist, steigt die Haftkraft mit zunehmenden Partikelgröße anfangs leicht und ab ca. 30 μm etwas stärker an. Somit gibt es im Falle gasgefüllter Brücken einen überproportionalen Zusammenhang zwischen der Haftkraft und der Partikelgröße. Dies kann der Tatsache geschuldet sein, dass der Druck in der Brücke mit zunehmender Partikelgröße um Größenordnungen abnimmt und damit das Volumen des Meniskus stark zunimmt. Das wiederum hat einen starken Effekt auf die freien Ober- und Grenzflächenenergien. Somit ist ein überproportionaler Anstieg der Kraft bei größeren Partikeln durchaus nachvollziehbar.

Vergleicht man die beiden Fälle unterschiedlicher und gleicher Partikelradien, fällt auf, dass diese sowohl bei der Kraft als auch beim Druck auf der gleichen Kurve liegen. Somit ist die Berechnung der mittleren Partikelgröße mittels Gleichung (5.2.18) zielführend. Wie weiterhin zu erkennen, führen sehr geringe Partikelgrößen zu einem teils sehr hohen Überdruck in der Brücke. Trotzdem werden auch an diesen Punkten ähnlich hohe Haftkräfte berechnet wie bei größeren Partikelradien mit deutlichen Unterdruck im Meniskus. Somit zeigt sich auch in diesem Fall, dass die Haftkraft bei diesen Größenordnungen hauptsächlich von den Ober- und Grenzflächen abhängt und nicht vom umgebenden Druck.

Im unteren Teil von Abbildung 5.2.9 erkennt man einen deutlichen Verlauf des berechneten inversen Kontaktwinkels und des Eintauchwinkels. Beide nehmen mit zunehmender Partikelgröße deutlich ab, wobei er im Fall des inversen Kontaktwinkels von anfangs $\theta_n^* = 80^\circ$ auf unter $\theta_n^* = 20^\circ$ bei großen Partikeln absinkt, obwohl auch hier der Kontaktwinkel nach YOUNG konstant gehalten wurde. Deutlich zu erkennen ist dieser Effekt

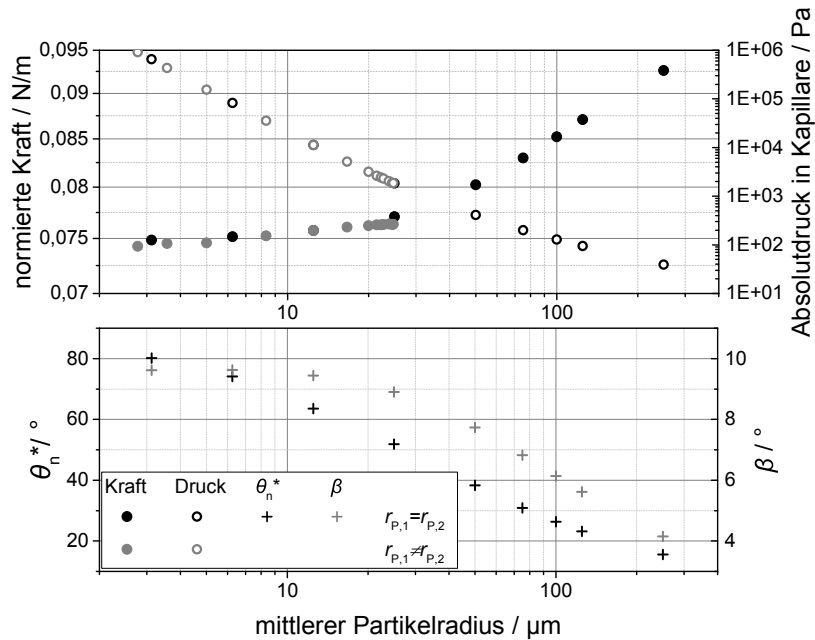


Abbildung 5.2.9: Verlauf der Haftkraft (Punkte), des Absolutdruckes innerhalb der Gasbrücke (Kreise) sowie des Eintauch- und inversen berechneten Kontaktwinkels als Funktion der mittleren Partikelgröße, berechnet nach Gleichung 2.3.11

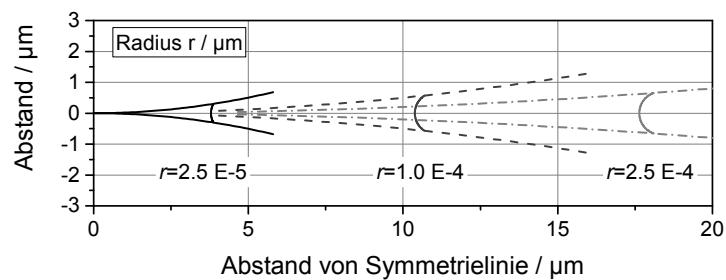


Abbildung 5.2.10: Berechnete Kontur des Meniskus als Funktion der Partikelgröße bei zwei Partikeln mit gleichem Radius

ebenfalls in der Darstellung der Meniskuskontur in Abbildung 5.2.10. Bei größeren Partikeln wird der Krümmungsradius R_2 zunehmend kleiner, was zu einer Abnahme des inversen Kontaktwinkels führt. Zu begründen ist dies wiederum damit, dass das System bestrebt ist, die mit Gas in Kontakt stehende Feststoffoberfläche zu maximieren, wozu wieder ein Druckabbau in der Brücke erforderlich ist. Bei der Übertragbarkeit auf das Realsystem ist dabei auf den Dampfdruck der umgebenden Flüssigkeit zu achten. Dieser liegt bei Wasser bei Umgebungsbedingungen bei ca. 2300 Pa. Beim Unterschreiten dieses Druckes innerhalb der Brücke ist mit einer Änderung der Stoffmenge an Gas im Meniskus auf Grund des Verdampfens der Umgebungsflüssigkeit in den Gasmeniskus zu rechnen.

Welchen Einfluss die Änderung der Stoffmenge auf die Haftkraft hat, ist in Abbildung 5.2.11 zu erkennen. Es zeigt sich, dass die Änderung über Größenordnungen keinen Einfluss auf die sich ergebende Haftkraft zu haben scheint. Gleichzeitig zeigt sich ein deutlicher Druckanstieg bei steigenden Stoffmengen. Schaut man sich parallel dazu den unteren Teil der Abbildung an, wird deutlich, dass sich ebenfalls der Eintauchwinkel kaum ändert. Dem hingegen wird der berechnete inverse Kontaktwinkel größer. Daraus folgt, wie in Abbildung 5.2.12 zu erkennen, dass die nach außen gerichtete Krümmung des Meniskus immer kleiner wird, um den Druckanstieg zum Ausgleich der höheren Stoffmenge innerhalb der Brücke zu ermöglichen.

Es zeigt sich, dass das System trotz Änderung der Stoffmenge in der Brücke bestrebt ist, seinen energetisch günstigsten Zustand zu halten. Da sich dabei keine großen Änderungen an den Anteilen der Ober- und Grenzflächenenergien ergibt, hat dies keinen Einfluss auf die auftretenden Haftkräfte. Somit ist der Effekt des Gaslösens innerhalb des Meniskus in die umgebende Flüssigkeit oder das Verdampfen der umgebenden Flüssigkeit in die Gasbrücke auf Grund der hohen Druckdifferenz, im Bezug auf die entstehende Haftkraft, vernachlässigbar.

Auf Basis der gezeigten Untersuchungen und unter der Voraussetzung, dass es keine weiteren Einflussgrößen gibt, kann eine empirische Gleichung zur Beschreibung der Haftkraft bei Partikelkontakt auf Grund einer gasgefüllten Brücke formuliert werden:

$$F_{\text{Kap,g}} = 4,3 \cos \theta^* r_{\text{P}}^* \gamma_{\text{lg}} \quad (5.2.19)$$

Im Vergleich zu Gleichung (2.3.60), welche die maximal mögliche Kapillarkraft in Flüssigkeitsbrücken beschreibt, unterscheidet sich nur der Vorfaktor. Damit erreichen die maximalen Haftkräfte auf Grund gasgefüllter Brücken ca. 70 % der maximal möglichen Kapillarkraft bei Flüssigkeitsbrücken bei sonst näherungsweise gleichen Abhängigkeiten

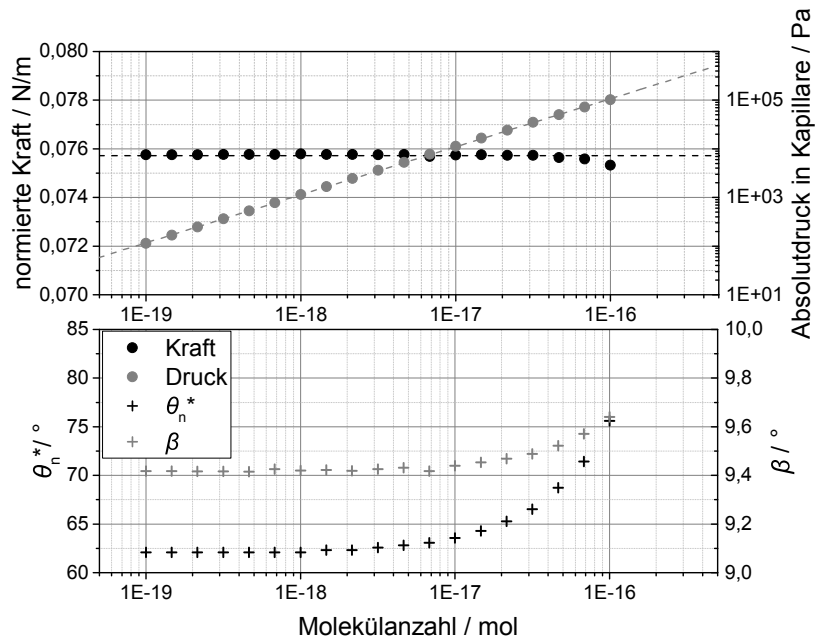


Abbildung 5.2.11: Verlauf der Haftkraft, des Absolutdruckes innerhalb der Gasbrücke sowie des Eintauch- und inversen berechneten Kontaktwinkels als Funktion Stoffmenge an Gasmolekülen in der Brücke

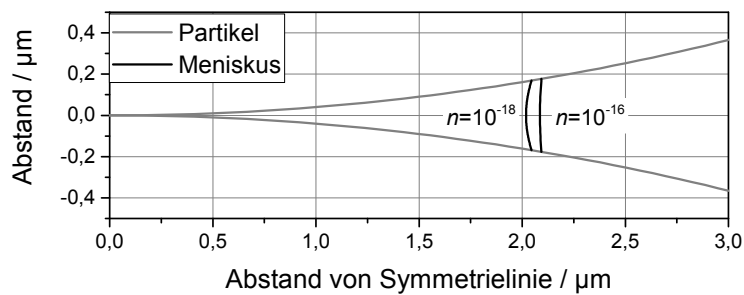


Abbildung 5.2.12: Berechnete Kontur des Meniskus als Funktion der Stoffmenge an Gasmolekülen in der Brücke

von der Oberflächenenergie der Flüssigkeit, dem Kontaktwinkel und dem Partikeldurchmesser. Da in beiden Kapillarmodellen prinzipiell die gleichen physikalischen Prinzipien zur Anwendung kommen, sollten auch die grundlegenden Abhängigkeiten ähnlich sein.

Nimmt man bei dem Modell den Eintauchwinkel β_1 als gegeben an, sodass dieser nicht durch die Minimierung bestimmt wird, ergibt sich die Möglichkeit, den bekannten Effekt des Festhängens der Dreiphasenlinie (siehe auch Nanobubbles in Kapitel 2.4) an einem der beiden Kontaktpartner zu simulieren. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.2.13 dargestellt. Es zeigt die Abhängigkeit der Kraft sowie des Absolutdruckes in der Brücke als Funktion des Eintauchwinkels β_1 . Der Gleichgewichtswinkel im Kontakt liegt dabei bei ca. $\beta_1 = 9,5^\circ$. Wie deutlich zu erkennen, führt eine Vergrößerung des Eintauchwinkels zu einer Erhöhung der Haftkraft. Im Gegensatz dazu führen Eintauchwinkel kleiner als der Gleichgewichtswinkel zu einer linearen Abnahme der Kräfte. Logischerweise existiert dabei bei einem Eintauchwinkel von $\beta_1 = 0^\circ$ keine Haftkraft mehr.

Neben dem Festhängen der Dreiphasenkontaktlinie beim Kontakt kann diese auch während des Entfernens der Partikel voneinander hängen bleiben. Dies wurde dadurch simuliert, dass die Kontaktlinie anfangs ihr energetische Minimum einnehmen konnte und der dazugehörige Eintauchwinkel für eine festgelegte Distanz, im Beispiel 50 nm, gehalten wurde. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.2.14 zu sehen. Die schwarzen Punkte repräsentieren den Fall, bei dem die Kontaktlinie nur am Partikel 1 gehalten wurde und sich am zweiten Partikel frei bewegen konnte. Wie zu erkennen, ist in diesem Fall die Haftkraft im Bereich konstanter Eintauchwinkel ebenfalls nahezu konstant. Rutscht die Kontaktlinie anschließend auf ihre neue Position, verringert sich die Haftkraft und ist anschließend wieder konstant. Die grauen Kreuze repräsentieren den Fall, bei dem beide Eintauchwinkel für jeweils 50 nm konstant gehalten werden und diese dabei gleich groß sind. Wie zu erkennen, ändert dies den Verlauf im Vergleich zu den schwarzen Punkten nur marginal. Tendenziell wird die Haftkraft in den Bereichen konstanter Eintauchwinkel etwas größer. Verstärkt wird dieser Effekt, wenn beide Eintauchwinkel konstant gehalten werden und diese sich dabei unterscheiden, wie durch die hellgrauen Dreiecke dargestellt.

Die Erklärung dafür ist im zunehmenden Ungleichgewicht des Systems zu finden. Während sich das System anfangs im Gleichgewicht befindet, nimmt das Ungleichgewicht mit zunehmendem Abstand der Partikel zueinander zu. Dies geschieht umso schneller, je stärker der festgelegte Eintauchwinkel vom eigentlichen Eintauchwinkel im Gleichgewicht abweicht. Da sich die Kraft aus der Ableitung der Energie nach dem Partikelabstand ergibt, wird die Kraft zwischen den Partikeln mit steigendem Ungleichgewicht größer.

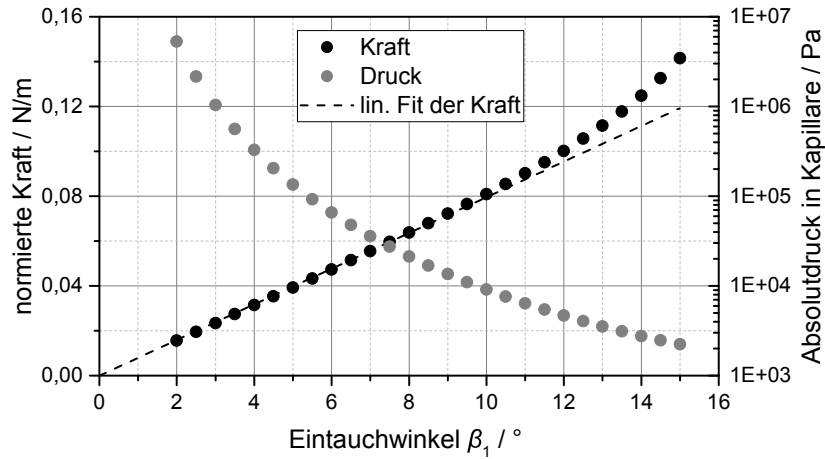


Abbildung 5.2.13: Einfluss des Eintauchwinkels β_1 auf die Haftkraft und dem Druck am Kontaktpunkt

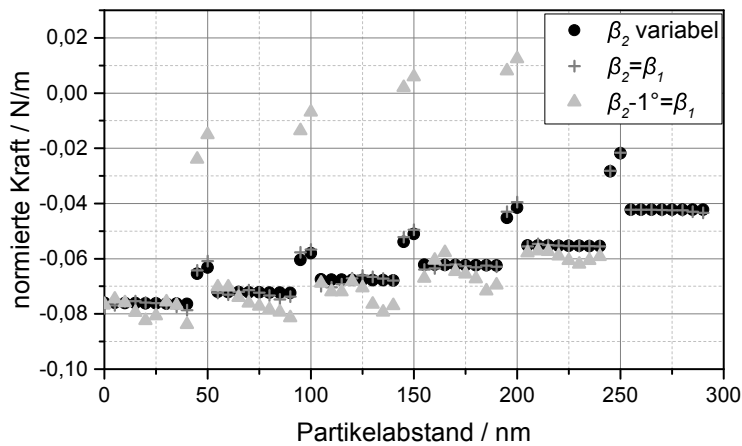


Abbildung 5.2.14: Einfluss einer festhängenden Dreiphasenkontaktlinie an einem Kontaktpartner auf die Haftkraft; schwarz: nur der Eintauchwinkel am ersten Partikel wird konstant gehalten; grau: beide Eintauchwinkel sind gleich und konstant für jeweils 50 nm; hellgrau: beide Eintauchwinkel sind konstant für jeweils 50 nm, wobei gilt $\beta_2 = \beta_1 + 1^\circ$

5.2.3 Vergleich gemessener und modellierter Kräfte

Vergleicht man die berechneten Kräfte, die unter Standardbedingungen ungefähr $1\text{ }\mu\text{N}$ betragen, liegen die gemessenen Kräfte auf den rauen Oberflächen in etwa eine Größenordnung darunter (siehe Kapitel 4.2.3.2). Vergleicht man hingegen die Berechnung mit Hilfe des Modells mit Messungen auf glatten Oberflächen, wie beispielsweise Si-Wafer, sind die Haftkräfte durchaus vergleichbar [44, 45, 148]. Der auf den ersten Blick große Unterschied zwischen den gemessenen und berechneten Werten beruht auf den hohen Rauheiten des vermessenen Systems. Bei der Berechnung von kapillaren Haftkräften wird von idealen Geometrien ausgegangen, an denen sich die Dreiphasenkontaktlinien frei bewegen können. Somit entstehen unter den Standardbedingungen gasgefüllte Brücken zwischen den Partikeln, welche einen Radius von ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen. Demgegenüber befinden sich auf den rauen Systemen Nanobubbles, welche selbst bei hoher Übersättigung der Umgebungsflüssigkeit auf dem Substrat einen Radius kleiner $0,25\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen [44]. Entstehen die Nanobubbles dagegen erst durch den Partikelkontakt, ist mit noch kleineren Radien zu rechnen. Werden die Dreiphasenkontaktlinien auf Grund der hohen Rauheit an den Positionen mit den kleinen Radien gehalten, erniedrigen sich die entstehenden Kräfte, wie im vorhergehenden Kapitel 5.2.2 in Abbildung 5.2.13 gezeigt. Da die gemessenen Kräfte kleiner als die berechneten sind, ist daher davon auszugehen, dass die Gasbrücken immer wesentlich kleiner sind als bei einem idealen System zu erwarten wäre.

Da somit die Absolutwerte der gemessenen und berechneten Kräfte nur schwer zu vergleichen sind, sollen die Verläufe gemessener Kraft-Abstands-Kurven mit Hilfe des aufgestellten Modells erklärt werden. Abbildung 5.2.15 zeigt beispielhaft drei Kraft-Abstand-Kurven, die sich bei kapillaren Haftkräften beim Entfernen des Partikels von der Substratoberfläche ergeben. Der rechte Teil des Bildes zeigt die ermittelte Kraft über den Verfahrweg des z -Piezos. Der linke Teil der Abbildung zeigt die gleichen Kurven, wobei der Abstand auf den wirklichen Abstand des Partikels von der Substratoberfläche umgerechnet wird (siehe 2.1.1).

Die erste Kurve (schwarze Punkte) zeigt die typischen kleinen Absätze während des Entferns des Partikels von der Substratoberfläche. Verläufe mit der gleichen Charakteristik können ebenfalls in der Literatur gefunden werden [124, 137]. Dabei werden die Kurven in der genannten Literatur dahingehend interpretiert, dass jeder Sprung in der Kraft-Abstands-Kurve ein einzelner Kontaktpunkt des Partikels mit einer Nanobubble war. Wie im vorhergehenden Kapitel zu erkennen, kann der Verlauf ebenfalls durch das Springen und anschließende Festhalten der Dreiphasenkontaktlinie am Partikel oder Substrat erzeugt

werden. Unabhängig vom genauen Mechanismus kann ein Verlauf dieser Art mit hoher Wahrscheinlichkeit auf kapillare Interaktionen zurückgeführt werden.

Die dunkelgrauen Punkte zeigen einen ähnlichen Verlauf. Der Unterschied liegt hauptsächlich darin, dass der Verfahrweg bis zum erneuten Sprung der Dreiphasenkontaktlinie wesentlich länger ist und somit weniger, aber ausgeprägtere Sprünge entstehen. Die hellgrauen Punkte hingegen stellen einen außergewöhnlichen Fall dar. Wie zu erkennen, wirkt auf das Partikel eine abstoßende Kraft, obwohl es noch vom Cantilever auf die Substratoberfläche gedrückt wird. Anschließend ändert sich die Kraft über den Weg linear, durchläuft dabei den Nullpunkt und steigt wieder an. Den gleichen linearen Verlauf über solch lange Distanzen erhält man typischerweise, wenn das Partikel in einer Fluid/Fluid Grenzfläche hängt und aus seinem Gleichgewichtspunkt bewegt wird [99]. Somit deutet der Verlauf auf eine große Gasblase auf der Substratoberfläche hin. Dabei hat das Partikel anfangs Kontakt zur Substratoberfläche und wird durch VAN DER WAALS-Kräfte auf dieser gehalten. Dagegen wirkt die aus dem Gleichgewicht gebrachte größere Gasblase, in deren Grenzfläche zur Flüssigkeit das Partikel hängt. Übersteigt diese Kraft sowohl die VAN DER WAALS-Kraft als auch die Kraft durch den Cantilever, wird das Partikel von der Oberfläche gelöst und hängt nur noch in der Grenzfläche. Nach einer Distanz von ca. 1 μm löst sich das Partikel aus der Grenzfläche und der Cantilever geht in die Gleichgewichtsposition.

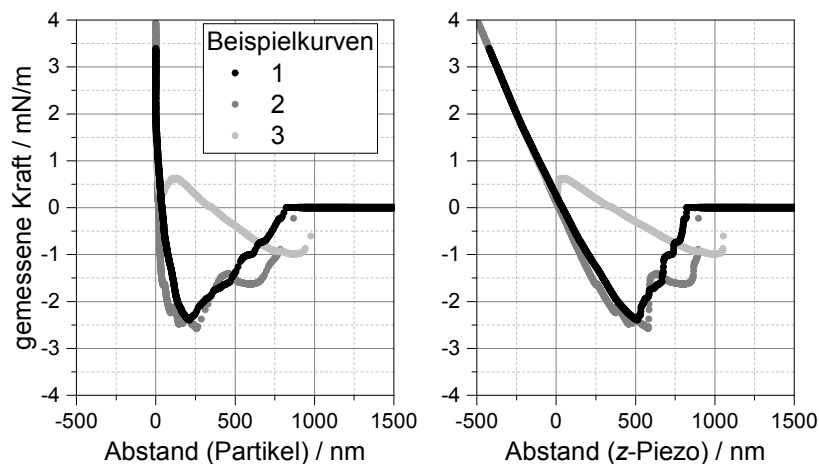


Abbildung 5.2.15: Verlauf gemessener Kraft-Abstands-Kurven bei kapillarer Haftkraft, einmal über den Weg des Partikels und einmal über den Weg des z -Piezos aufgetragen

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorgelegten Arbeit wurden Haftkräfte zwischen rauen Oberflächen aufgenommen und mit deren Benetzungseigenschaften verglichen. Die Benetzungseigenschaften wurden dabei einerseits durch die Variation der Flüssigkeiten und andererseits durch das Beschichten der Feststoffoberflächen eingestellt. Dabei hat sich gezeigt, dass auf Grund der hohen Rauheit der keramischen Oberflächen eine breite Verteilung der Haftkräfte vorliegt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass den ermittelten Haftkräften verschiedene Haftmechanismen zu Grunde liegen. Dabei erfolgte für die Arbeit eine Einteilung in Haftkräfte durch VAN DER WAALS- und polare Wechselwirkungen sowie durch Kapillarbrücken auf Grund von Gasblasen. Dabei sind die Kapillarkräfte signifikant größer. Es wurde gezeigt, dass die ermittelten Verteilungen näherungsweise durch analytische Verteilungsfunktionen beschrieben werden können. Dabei wurde festgestellt, dass die Verteilung der nicht kapillaren Wechselwirkungen in den meisten Fällen einer WEIBULL-Verteilung entspricht, während die Kapillarkräfte am ehesten durch eine logarithmische Normalverteilung wiedergegeben werden können.

Der Parameter Benetzung hat den Ergebnissen zufolge zwei Einflussmöglichkeiten auf die Haftkräfte. Zum einen gibt es einen, auch theoretisch belegbaren Zusammenhang, zwischen der Benetzung und den Ober- und Grenzflächenenergien der beteiligten Phasen. Dabei weist eine schlechte Benetzung immer auf hohe Grenzflächenenergien zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff hin. Da sowohl die HAMAKER-Konstante der VAN DER WAALS Kraft- als auch der Wechselwirkungsparameter für polare Kräfte direkt mit der Grenzflächenenergie korrelieren, existiert ein klarer Zusammenhang zwischen der Benetzung und den Haftkräften. Die Tatsache, dass eine gute Benetzung zu geringeren Kräften führt, konnte prinzipiell in der Arbeit nachgewiesen werden. Der gleiche Zusammenhang, wenn auch in geringerer Ausprägung, existiert ebenfalls für kapillaren Haftkräften.

Der zweite Einfluss zeigt sich in der Wahrscheinlichkeit, mit der verschiedene Haftmechanismen auftreten. Bei schlechter Benetzung steigt tendenziell die Anzahl an kapillaren Haftkräften auf Grund von Nanobubbles auf den Feststoffoberflächen. Da kapillare Kräfte im Allgemeinen größer sind als Haftkräfte durch VAN DER WAALS- und polare Wechselwirkungen, verschiebt sich die Haftkraftverteilung zu höheren Kräften. Somit erfolgt bei

schlechter Benetzung sowohl die Verstärkung der nicht kapillaren Wechselwirkungen als auch eine Verschiebung zu den stärkeren kapillaren Kräften.

Die Bestimmung der Grenzflächenenergien, welche für die Korrelation mit den gemessenen Kräften benötigt werden, erfolgt durch Kontaktwinkelmessung. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Kontaktwinkelmessung auf Grund von äußeren Einflüssen und der genutzten Auswertemethodik systematischen Fehlern unterliegt. Noch größere Fehler liegen in der anschließenden Bestimmung der Ober- und Grenzflächenenergie auf Grundlage der gemessenen Kontaktwinkel. Dies liegt einerseits an der Fehlerfortpflanzung der Kontaktwinkel. Der Haupteinfluss liegt aber auf der Wahl der theoretischen Grundlage für die Berechnung der Energien. Während bei unpolaren Oberflächen sowohl die Methoden nach FOWKES, OWRK als auch VAN OSS vergleichbare Werte liefern, liegen die Ergebnisse bei polaren Oberflächen deutlich auseinander. Dies liegt darin begründet, dass alle Methoden unterschiedlich mit dem Einfluss der polaren Anteile an den Oberflächenenergien umgehen. Somit sind die ermittelten Werte der Ober- und Grenzflächenenergien starken methodischen Einflüssen unterlegen.

Neben den experimentellen Untersuchungen wurden zwei theoretische Ansätze zur Beschreibung der ermittelten Messwerte entwickelt. Das erste Modell ermöglicht die Beschreibung der ermittelten Haftkraftverteilung bei VAN DER WAALS- und polaren Wechselwirkungen. Es basiert auf den grundlegenden Überlegungen von RUMPF und späteren Autoren, dass die Rauheit durch eine Halbkugel oder ein Kugelsegment beschrieben werden kann. Neu an dem Modell ist dabei, dass sowohl der Radius der Rauheit, als auch die Eintauchtiefe des Kugelsegmentes auf Grund der gemessenen Rauheit abgeschätzt werden und als Verteilung in das neue Modell eingehen.

Das zweite Modell zeigt die theoretisch zu erwartenden Kräfte bei der Ausbildung einer gasgefüllten Kapillarbrücke zwischen zwei Partikeln. Basis des Modells ist die Minimierung der Ober- und Grenzflächenenergien unter Berücksichtigung der idealen Gasgleichung. Dabei konnte gezeigt werden, dass Gaskapillaren prinzipiell geringere Kräfte hervorrufen als vergleichbare Flüssigkapillaren. Weiterhin konnten mit dem Modell Effekte des Festhängens der Dreiphasenkontaktklinie beschrieben werden. Die mit dem Modell ermittelten Kräfte liegen jedoch um etwa eine Größenordnung über den gemessenen Kräften, was ebenfalls, wie gezeigt, am Festhängen der Dreiphasenkontaktklinie liegt.

Bezieht man die Ergebnisse auf die Zielstellung, möglichst hohe Haftkräfte im System der Metallschmelzen zu erzielen, zeigt sich, dass Metallschmelzen auf Grund ihrer schlechten Benetzung schon hohe Kräfte liefern. Eine Erhöhung der Kräfte ist daher vor allem durch die Zugabe von Gasblasen, welche auf den Feststoffoberflächen sitzen und Kapillarkräfte

erzeugen können, zu erwarten. Diese Empfehlung lässt sich dabei prinzipiell auf jedes schlecht benetzende System übertragen. Wichtig ist dabei, dass die Blasen klein genug sind um an den Oberflächen zu sitzen, um eventuell unerwünschte Flotationseffekte zu vermeiden.

Eine genaue Vorhersage der Haftkräfte im System der Metallschmelzen ist hingegen nur schwer möglich. Während die Ergebnisse für die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen sowie für die kapillaren Haftkräfte übertragbar sind, sollten polare Wechselwirkungen durch Strukturierung nicht auftreten. Allerdings sind bei Metallschmelzen auf Grund der starken Kohäsion durch die Metallbindung andere Kräfte vorstellbar. Um die Möglichkeiten der Übertragbarkeit quantifizieren zu können, sind daher im Rahmen der Projektweiterführung Untersuchungen am Realsystem mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops für den Hochtemperaturbereich geplant.

Weiterhin sollte der Einfluss der Rauheit speziell auf die Bildung und Stabilität der Nanobubbles untersucht werden, da so eine signifikante Verbesserung der Haftkräfte möglich scheint. Dabei zeigen die Ergebnisse, dass sich Nanobubbles bevorzugt auf rauen Oberflächen anlagern. Da sich die Nanobubbles bevorzugt in den Senken der Oberflächen aufhalten, kann eine zu große Rauheit jedoch auch dazu führen, dass sie keinen Kontakt mehr zum Interaktionspartner bekommen und somit ihre Wirkung verlieren.

Abkürzungsverzeichnis

AFM	engl. Abkürzung für atomic force microscopy, zu deutsch Rasterkraftmikroskop
Al ₂ O ₃ DS	Abkürzung für mit Dynasylan beschichtetes Aluminiumoxid
EtOH	Ethanol
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DLVO	Theorie nach DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY und OVERBEEK, die die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen mit der Wechselwirkung durch die elektrochemische Doppelschicht überlagert
DMS	Dimethylsulfoxid
KS-Tests	KOLMOGOROW-SMIRNOW-Test
OWRK	Model für eine Zustandsgleichung nach OWENS, WENDT, RABEL und KAEUBLE
PTFE	Polytetrafluorethylen
<i>rms</i>	engl. „root mean square“ für quadratischen Mittelwert

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Symbol	Maßeinheit	Beschreibung
A	m^2	Fläche
A	Messeinheit	Lageparameter der WEIBULL-Verteilung
A_{Ads}	m^2	Fläche der Adsorptionsschicht
A_{eff}	-	effektives Flächenverhältnis
A_{lg}	m^2	Fläche der flüssig/gas Oberfläche
A_{rel}	-	relativer Flächenanteil
A_{sg}	m^2	Fläche der fest/gas Oberfläche
A_{sl}	m^2	Fläche der fest/flüssig Grenzfläche
a	m	Abstand
a_{CP}	m	Abstand der colloidal probe zur Oberfläche
$a_{z\text{-Piezo}}$	m	Verfahrweg des z -Piezos
B	-	Breiteparameter der WEIBULL-Verteilung
b_{C}	m	Breite des Cantilevers
b_{T}	m	Breite eines Tropfens
C_{H}	J	HAMAKER-Konstante für die Berechnung der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen
C_i	$\text{kg}\cdot\text{m}^8/\text{s}^2$	Interaktionsparameter der VAN DER WAALS-Kraft
c_i	N	Anpassungsparameter für Gleichung (2.3.40)
c_i	$(\text{m}^2/\text{J})^2$	Anpassungsparameter für die Zustandsgleichungen (2.2.11) und (2.2.12)
D	kg/s	Dämpfungsparameter
d_{D}	m	Dicke des Cantilevers
E	N/m^2	Elastizitätsmodul
E	Messgröße	Erwartungswert einer statistischen Verteilung
F	N	Kraft
$F(t)$	N	Kraft als Funktion der Zeit x
$F(x)$	-	kumulative Wahrscheinlichkeit von x
F_0	N	Kraft im Kontakt

Symbol	Maßeinheit	Beschreibung
F_{Kap}	N	Kapillarkraft
$F_{\text{Kap,g}}$	N	Kapillarkraft auf Grund einer gasgefüllten Brücke
F_{max}	N	maximal wirkende Kraft
F_{Rand}	N	Randkraft an einer Fluidbrücke
$F_{\Delta p}$	N	Kraft durch Differenzdruck
f	Hz	Frequenz
f_{E}	Hz	Erregerfrequenz
f_e	Hz	Hauptionisierungsfrequenz
f_{R}	Hz	Resonanzfrequenz
h	J·s	PLANCKsches Wirkungsquantum
h	m	Eindringtiefe des Partikels in die Fluidbrücke
h_{R}	m	Höhe der Oberflächenrauheit
h_{T}	m	Höhe eines Tropfens
i	-	Laufzahl
k_{Ads}	-	Adsorptionskoeffizient der LANGMUIR-Gleichung
k_{B}	J/K	BOLTZMANN-Konstante
k_{C}	N/m	Federkonstante
l_{C}	m	Länge des Cantilevers
m	-	Freiheitsgrade der t -Verteilung
m_{C}	kg	Masse des Cantilevers (Blattfeder)
m_{eff}	kg	effektive Masse
m_{t}	kg	Masse der Messspitze
MRP	-	mittlerer relativer Prognosefehler
n	-	Anzahl an Wiederholungsmessungen
n	mol	Stoffmenge
n_i	-	Brechungsindex der Phase i
p	Pa	Absolutdruck
Δp	Pa	Druckdifferenz
p_{D}	Pa	Dampfdruck einer Flüssigkeit
p_{SD}	Pa	Sattdampfdruck einer Flüssigkeit
Q	C	Punktladung
R_{Gas}	J/(mol K)	universelle Gaskonstante
R_i	m	Hauptkrümmungsradien einer Oberfläche
r	m	Radius

Symbol	Maßeinheit	Beschreibung
r^*	m	mittlerer Radius nach Gleichung (2.3.11)
r_P	m	Partikelradius
r_R	m	Rauheitsradius
S	-	Sättigung eines Stoffes an einer Grenzfläche
s	Messgröße	empirische Standardabweichung
s^2	(Messgröße) ²	empirische Varianz
s_{Ads}	m	Dicke der Adsorptionsschicht
Δs	m	Länge eines diskreten Abschnittes
rms	m	Rauheitskennwert
T	K	absolute Temperatur
T_{KS}	-	Testgröße für den KOLMOGOROW-SMIRNOW-Test
T_{WELCH}	-	Testgröße für den WELCH-Hypothesentest
t	s	Zeit
u	m	Ausdehnung des Partikels an einer Fluidbrücke
u_R	m	Ausdehnung der Oberflächenrauheit
W	J	Energie / Potential
w_{ii}	J/m ²	flächenspezifische Kohäsionsenergie
w_{ij}	J/m ²	flächenspezifische Adhäsionsenergie
$W_{\text{VDW}}^{\parallel}$	J	VAN DER WAALS-Energie
$w_{\text{VDW}}^{\parallel}$	J/m ²	flächenspezifische VAN DER WAALS-Energie
$W_{\text{VO}}^{\parallel}$	J	Wechselwirkungsenergie nach VAN OSS
$w_{\text{VO}}^{\parallel}$	J/m ²	flächenspezifische Wechselwirkungsenergie nach VAN OSS
V_{Br}	m ³	Volumen einer Fluidbrücke
V_g	m ³	Gasvolumen
V_{KS}	m ³	Volumen von Kugelsegmenten
V_l	m ³	Flüssigkeitsvolumen
x	-	Molanteil eines Stoffes in der Bulkphase
x	Messeinheit	beliebiger Messwert
x	m	Abstand zur Symmetrielinie
\hat{x}	Messeinheit	aus einer Verteilung berechneter Messwert
Z_C	m	Auslenkung des Cantilevers

Griechische Buchstaben

Symbol	Maßeinheit	Beschreibung
α	-	Irrtumswahrscheinlichkeit des Hypothesentestes
α_i	$\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{V}$	Polarisierbarkeit eines Atoms oder Moleküls
α_{R}	°	Eintauchwinkel der Oberflächenrauheit
β_i	°	Eintauchwinkel
γ^{d}	J/m^2	disperser Anteil der Ober- oder Grenzflächenenergie
γ^{p}	J/m^2	polarer Anteil der Ober- oder Grenzflächenenergie
γ^+	J/m^2	positiver Anteil der Ober- oder Grenzflächenenergie
γ^-	J/m^2	negativer Anteil der Ober- oder Grenzflächenenergie
γ_i	J/m^2	Oberflächenenergie einer Phase
γ_{ij}	J/m^2	Grenzflächenenergie zwischen zwei Phasen
γ_{lg}	J/m^2	Energie der flüssig/gas Oberfläche
γ_{sg}	J/m^2	Energie der fest/gas Oberfläche
γ_{sl}	J/m^2	Energie der fest/flüssig Grenzfläche
ϵ_i	F/m	dielektrische Leitfähigkeit
η_i	$\text{Pa} \cdot \text{s}$	dynamische Viskosität
θ	°	Kontaktwinkel
θ^*	°	inverser Kontaktwinkel
θ_{eff}	°	effektiver Kontaktwinkel
λ_i	m	Anpassungsparameter für Gleichung (2.3.40)
λ	m	Abschwächungsparameter
μ	$\text{C} \cdot \text{m}$	Dipolmoment
μ	$\ln(\text{Messeinheit})$	Lageparameter der logarithmischen Normalverteilung
ρ_{C}	kg/m^3	Dichte des Cantilevers
ρ_i	kg/m^3	Stoffdichte
π	-	Kreiszahl
σ	$\ln(\text{Messeinheit})$	Breiteverteilung der logarithmischen Normalverteilung
σ_{Ads}	N/m^2	Zugspannung zwischen zwei Adsorptionsschichten
τ_i	$1/\text{m}^3$	Moleküldichte
ϕ	rad	Winkel
ϕ	°	Anstieg
Φ	-	Interaktionsparameter
ϕ_{C}	°	Phasendifferenz der Cantileverschwingung

Literaturverzeichnis

- [1] ACKLER, Harold D. ; FRENCH, Roger H. ; CHIANG, Yet-Ming: Comparisons of Hamaker Constants for Ceramic Systems with Intervening Vacuum or Water: From Force Laws and Physical Properties. In: *Journal of colloid and interface science* 179 (1996), Nr. 2, S. 460–469. – ISSN 1095-7103
- [2] ALBERS, Sönke ; KLAPPER, Daniel ; KONRADT, Udo ; WALTER, Achim ; WOLF, Joachim: *Methodik der empirischen Forschung*. Wiesbaden : Gabler Verlag, 2009. – ISBN 978-3-8349-1703-4
- [3] ANDRIENKO, D. ; PATRICIO, P. ; VINOGRADOVA, O. I.: Capillary bridging and long-range attractive forces in a mean-field approach. In: *The Journal of chemical physics* 121 (2004), Nr. 9, S. 4414–4423. – ISSN 1089-7690
- [4] ANEZIRIS, Christos G.: *Multifunktionale Filter für die Metallschmelzefiltration – ein Beitrag zu Zero Defect Materials: Finanzierungsantrag des Sonderforschungsbereich 920 der Deutschen Forschungsgemeinschaft*. 2010
- [5] ANTONOW, G. N.: Sur la tension superficielle à la limite de deux couches. In: *Journal de Chimie Physique* 5 (1907), S. 372–385
- [6] APPNANO: *AFM probe Model: ACTA*. – URL <http://cantilevers.jp.k.com/pdfs/ACTA.pdf>. – Zugriffsdatum: 02.07.2015
- [7] ATTARD, Phil: Thermodynamic Analysis of Bridging Bubbles and a Quantitative Comparison with the Measured Hydrophobic Attraction. In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 10, S. 4455–4466. – ISSN 0743-7463
- [8] BALLAL, Deepti ; CHAPMAN, Walter G.: Hydrophobic and hydrophilic interactions in aqueous mixtures of alcohols at a hydrophobic surface. In: *The Journal of chemical physics* 139 (2013), Nr. 11, S. 114706. – ISSN 1089-7690
- [9] BARGEMAN, D. ; VAN VOORST VADER, F.: Van der waals forces between immersed particles. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 37 (1972), Nr. 1, S. 45–52. – ISSN 0022-0728

- [10] BARGIR, Sameer ; DUNN, Steve ; JEFFERSON, Bruce ; MACADAM, Jitka ; PARSONS, Simon: The use of contact angle measurements to estimate the adhesion propensity of calcium carbonate to solid substrates in water. In: *Applied Surface Science* 255 (2009), Nr. 9, S. 4873–4879. – ISSN 0169-4332
- [11] BEADAMSON, Arthur W. ; GAST, Alice P.: *Physical chemistry of surfaces*. 6th ed. New York : Wiley-VCH, 1997 (A Wiley-Interscience publication). – ISBN 0471148733
- [12] BERG, John C.: *Surfactant science series*. Bd. v. 49: *Wettability*. New York : M. Dekker, 1993. – ISBN 0824790464
- [13] BERGSTRÖM, Lennart: Hamaker constants of inorganic materials. In: *Advances in colloid and interface science* 70 (1997), S. 125–169. – ISSN 0001-8686
- [14] BERGSTRÖM, Lennart ; MEURK, Anders ; ARWIN, Hans ; ROWCLIFFE, David J.: Estimation of Hamaker Constants of Ceramic Materials from Optical Data Using Lifshitz Theory. In: *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996), Nr. 2, S. 339–348. – ISSN 0002-7820
- [15] BERTHELOT, Daniel: Sur le mélange des gaz. In: *Comptes Rendus* 126 (1898)
- [16] BINNIG, G. ; QUATE, C. F. ; GERBER, Ch: Atomic Force Microscope. In: *Physical Review Letters* 56 (1986), Nr. 9, S. 930–933. – ISSN 0031-9007
- [17] BORKENT, Bram M. ; BEER, Sissi d. ; MUGELE, Frieder ; LOHSE, Detlef: On the Shape of Surface Nanobubbles. In: *Langmuir* 26 (2010), Nr. 1, S. 260–268. – ISSN 0743-7463
- [18] BOWEN, W. R. ; HILAL, Nidal: *Atomic force microscopy in process engineering: Introduction to AFM for improved processes and products*. 1st ed. Oxford and Burlington, MA : Butterworth-Heinemann, 2009 (Butterworth-Heinemann/ICHEME series). – ISBN 978-1-85617-517-3
- [19] BRAND GMBH + CO KG: *HandyStep S*. – URL http://www.brand.de/fileadmin/user/pdf/GA/GA_HandyStep_S_DE-EN-FR-ES-IT.pdf. – Zugriffsdatum: 30.06.2015
- [20] BRENNER, Michael P. ; LOHSE, Detlef: Dynamic Equilibrium Mechanism for Surface Nanobubble Stabilization. In: *Physical Review Letters* 101 (2008), Nr. 21. – ISSN 0031-9007

- [21] BUDGET SENSORS: *AFM probe Model: All-In-One*. – URL http://www.budgetsensors.com/downloads/All-In-One-TL_EN.pdf. – Zugriffsdatum: 03.07.2015
- [22] BUDGET SENSORS: *AFM probe Model: ContAL-G*. – URL http://www.budgetsensors.com/downloads/ContAl-G_Datasheet.pdf. – Zugriffsdatum: 03.07.2015
- [23] BUDGET SENSORS: *AFM probe Model: Tap300-G*. – URL http://www.budgetsensors.com/downloads/Tap300_Datasheet.pdf. – Zugriffsdatum: 03.07.2015
- [24] BUTT, Hans-Jürgen: A Technique for Measuring the Force between a Colloidal Particle in Water and a Bubble. In: *Journal of colloid and interface science* 166 (1994), Nr. 1, S. 109–117. – ISSN 1095-7103
- [25] BUTT, Hans-Jürgen ; CAPPELLA, Brunero ; KAPPL, Michael: Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. In: *Surface Science Reports* 59 (2005), Nr. 1-6, S. 1–152. – ISSN 0167-5729
- [26] BUTT, Hans-Jürgen ; GRAF, Karlheinz ; KAPPL, Michael: *Physics and chemistry of interfaces*. Third, rev. and enlarged edition. Wiley-VCH, 2013. – ISBN 9783527412167
- [27] BUTT, Hans-Jürgen ; KAPPL, Michael: Normal capillary forces. In: *Advances in colloid and interface science* 146 (2009), Nr. 1-2, S. 48–60. – ISSN 0001-8686
- [28] BUTT, Hans-Jürgen ; KAPPL, Michael: *Surface and interfacial forces*. Weinheim : Wiley-VCH, 2010 (Physics textbook). – ISBN 9783527408498
- [29] BUTT, Hans-Jürgen ; SIEDLE, P. ; SEIFERT, K. ; FENDLER, K. ; SEEGER, T. ; BAMBERG, E. ; WEISENHORN, A. L. ; GOLDIE, K. ; ENGEL, A.: Scan speed limit in atomic force microscopy. In: *Journal of Microscopy* 169 (1993), Nr. 1, S. 75–84. – ISSN 0022-2720
- [30] CASSIE, A. B. D.: Contact angles. In: *Discussions of the Faraday Society* 3 (1948), S. 11. – ISSN 0366-9033
- [31] CASSIE, A. B. D. ; BAXTER, S.: Wettability of porous surfaces. In: *Transactions of the Faraday Society* 40 (1944), S. 546. – ISSN 0014-7672

- [32] CEMEDINE CO. LTD.: *Super-X Series*. – URL https://www.cemedine.co.jp/e/product/super_x.html. – Zugriffsdatum: 30.06.2015
- [33] CHAN, Chon U. ; OHL, Claus-Dieter: Total-Internal-Reflection-Fluorescence Microscopy for the Study of Nanobubble Dynamics. In: *Physical Review Letters* 109 (2012), Nr. 17. – ISSN 0031-9007
- [34] CHANDLER, David: Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. In: *Nature* 437 (2005), Nr. 7059, S. 640–647. – ISSN 0028-0836
- [35] CHEN, G. Y. ; WARMACK, R. J. ; THUNDAT, T. ; ALLISON, D. P. ; HUANG, A.: Resonance response of scanning force microscopy cantilevers. In: *Review of Scientific Instruments* 65 (1994), Nr. 8, S. 2532. – ISSN 0034-6748
- [36] DAMMER, Stephan M. ; LOHSE, Detlef: Gas Enrichment at Liquid-Wall Interfaces. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), Nr. 20. – ISSN 0031-9007
- [37] DEBYE, P.: Die van der Waalsschen Kohäsionskräfte. In: *Physikalische Zeitschrift* 21 (1920), S. 178–187
- [38] DELLA VOLPE, C. ; SIBONI, S.: Some Reflections on Acid–Base Solid Surface Free Energy Theories. In: *Journal of colloid and interface science* 195 (1997), Nr. 1, S. 121–136. – ISSN 1095-7103
- [39] DERJAGUIN, B.: Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV. In: *Kolloid-Zeitschrift* 69 (1934), Nr. 2, S. 155–164. – ISSN 0303-402X
- [40] DERJAGUIN, B. ; LANDAU, L.: Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. In: *Acta Physico Chemica URSS* 14 (1941), Nr. 633
- [41] DIN 55660-2: *Beschichtungsstoffe – Benetzbarkeit – Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels*. 12.2011
- [42] DIN EN ISO 25178-2: *Geometrische Produktspezifikation (GPS) – Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft – Teil 2: Begriffe und Oberflächen-Kenngrößen (ISO 25178-2:2012); Deutsche Fassung EN ISO 25178-2:2012*. 09.2012
- [43] DIN EN ISO 4287: *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Benennung, Definition und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit*. 07. 2010

- [44] DITSCHERLEIN, Lisa: *Detektion von Nanobubbles mithilfe von Rasterkraftmikroskopie*. Freiberg, TU Bergakademie Freiberg, Masterarbeit, 2015
- [45] DITSCHERLEIN, Lisa ; FRITZSCHE, Jörg ; PEUKER, Urs A.: Study of nanobubbles on hydrophilic and hydrophobic alumina surfaces. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 497 (2016), S. 242–250. – ISSN 0927-7757
- [46] DÖRFLER, Hans-Dieter: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie ; mit 88 Tabellen*. Berlin [u.a.] : Springer, 2002. – ISBN 3540425470
- [47] DOUGLAS, Everett: Solubilities of Oxygen, Argon, and Nitrogen in Distilled Water. In: *The Journal of Physical Chemistry* 68 (1964), Nr. 1, S. 169–174. – ISSN 0022-3654
- [48] DRIEDGER, O. ; NEUMANN, A. W. ; SELL, Peter-Jürgen: Über die grenzflächenenergetische Zustandsfunktion, II. In: *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere* 204 (1965), Nr. 1-2, S. 101–105. – ISSN 0303-402X
- [49] DUCKER, William A.: Contact angle and stability of interfacial nanobubbles. In: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 25 (2009), Nr. 16, S. 8907–8910. – ISSN 1520-5827
- [50] DUCKER, William A. ; SENDEN, Tim J. ; PASHLEY, Richard M.: Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope. In: *Nature* 353 (1991), Nr. 6341, S. 239–241. – ISSN 0028-0836
- [51] DZYALOSHINSKII, I. E. ; LIFSHITZ, E. M. ; PITAEVSKII, Lev P.: General Theory of van der Waals' Forces. In: *Soviet Physics Uspekhi* 4 (1961), Nr. 2, S. 153–176. – ISSN 0038-5670
- [52] EVONIK INDUSTRIES AG ; EVONIK INDUSTRIES AG (Hrsg.): *Product information - Dynasylan F 8261*. 2011. – URL www.dynasylan.com
- [53] FOWKES, Frederick M.: Attractive forces at Interfaces. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 56 (1964), Nr. 12, S. 40–52. – ISSN 0019-7866
- [54] FOWKES, Frederick M. ; RIDDLE, Floyd L. ; PASTORE, William E. ; WEBER, Allen A.: Interfacial interactions between self-associated polar liquids and squalane used to test equations for solid—liquid interfacial interactions. In: *Colloids and Surfaces* 43 (1990), Nr. 2, S. 367–387. – ISSN 0166-6622

- [55] FRANT, M. ; LIEFEITH, K. ; HASSMANN, N. ; BOSSERT, J.: Oberflächenenergetische und zellbiologische Charakterisierung keramischer Biomaterialien des ternären Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 30 (1999), Nr. 1, S. 24–31. – ISSN 0933-5137
- [56] FRITZSCHE, Jörg ; PEUKER, Urs A.: The Influence of Particle Agglomeration on the Filtration Efficiency of Ceramic Foam Filters. In: FILTECH EXHIBITIONS GERMANY (Hrsg.): *Filtech 2013*, 2013, S. L2. – ISBN 978-3-941655-07-2
- [57] FRITZSCHE, Jörg ; PEUKER, Urs A.: Particle adhesion on highly rough hydrophobic surfaces: The distribution of interaction mechanisms. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 459 (2014), S. 166–171. – ISSN 0927-7757
- [58] FRITZSCHE, Jörg ; PEUKER, Urs A.: Wetting and Adhesive Forces on Rough Surfaces – An Experimental and Theoretical Study. In: *Procedia Engineering* 102 (2015), S. 45–53. – ISSN 1877-7058
- [59] FRITZSCHE, Jörg ; PEUKER, Urs A.: Modeling adhesive force distributions on highly rough surfaces. In: *Powder Technology* 289 (2016), S. 88–94. – ISSN 0032-5910
- [60] FRITZSCHE, Jörg ; PEUKER, Urs A.: Modeling adhesive forces caused by nanobubble capillary bridging. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 509 (2016), S. 457–466. – ISSN 0927-7757
- [61] FRITZSCHE, Jörg ; TEICHMANN, Jakob ; HEUZEROTH, Fabian ; BOOGAART, Karl Gerald van d. ; PEUKER, Urs A.: Impact of Wetting to the Agglomeration of Dispersed Particles in an Aqueous Medium. In: *Advanced Engineering Materials* 15 (2013), Nr. 12, S. 1299–1306. – ISSN 1438-1656
- [62] GIRIFALCO, L. A. ; GOOD, Robert J.: A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension. In: *The Journal of Physical Chemistry* 61 (1957), Nr. 7, S. 904–909. – ISSN 0022-3654
- [63] GÖTZINGER, Martin ; PEUKERT, Wolfgang: Dispersive forces of particle–surface interactions: direct AFM measurements and modelling. In: *Powder Technology* 130 (2003), Nr. 1-3, S. 102–109. – ISSN 0032-5910
- [64] GÖTZINGER, Martin ; PEUKERT, Wolfgang: Haftkraftverteilungen von rauen Haftsystemen am Beispiel Kugel–Platte. In: *Chemie Ingenieur Technik* 75 (2003), Nr. 12, S. 1848–1852. – ISSN 1522-2640

- [65] GÖTZINGER, Martin ; PEUKERT, Wolfgang: Particle Adhesion Force Distributions on Rough Surfaces. In: *Langmuir* 20 (2004), Nr. 13, S. 5298–5303. – ISSN 0743-7463
- [66] GRASSMANN, Peter: *Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik*. 3., vollst. überarb. Aufl. Frankfurt a.M. [u.a.] : Salle [u.a.], 1983 (Grundlagen der chemischen Technik). – ISBN 3-7935-5514-3
- [67] GROSS, Dietmar: *Technische Mechanik*. 8., erw. Aufl. Berlin : Springer, 2004. – ISBN 978-3-540-34085-0
- [68] HAARMANN, Alexander ; MADER-ARNDT, Katja ; TOMAS, Jürgen ; SCHMIDT, Eberhard: Nanoskalige Betrachtung eines Partikel/Wand-Kontaktes - Vergleich zwischen Simulation und Experiment. In: *Chemie Ingenieur Technik* 86 (2014), Nr. 3, S. 389–394. – ISSN 1522-2640
- [69] HAARMANN, Alexander ; SCHMIDT, Eberhard: Simulation of a Particle Wall Contact at an Atomic Scale Concerning the Van Der Waals-interaction. In: *Procedia Engineering* 102 (2015), S. 1380–1389. – ISSN 1877-7058
- [70] HAMAKER, H. C.: The London—van der Waals attraction between spherical particles. In: *Physica* 4 (1937), Nr. 10, S. 1058–1072. – ISSN 0031-8914
- [71] HAMMER, Malte U. ; ANDERSON, Travers H. ; CHAIMOVICH, Aviel ; SHELL, M. S. ; ISRAELACHVILI, Jacob N.: The search for the hydrophobic force law. In: *Faraday Discussions* 146 (2010), S. 299. – ISSN 1359-6640
- [72] HAMPTON, Marc A. ; DONOSE, Bogdan C. ; NGUYEN, Anh V.: Effect of alcohol–water exchange and surface scanning on nanobubbles and the attraction between hydrophobic surfaces. In: *Journal of colloid and interface science* 325 (2008), Nr. 1, S. 267–274. – ISSN 1095-7103
- [73] HAMPTON, Marc A. ; NGUYEN, Anh V.: Systematically altering the hydrophobic nanobubble bridging capillary force from attractive to repulsive. In: *Journal of colloid and interface science* 333 (2009), Nr. 2, S. 800–806. – ISSN 1095-7103
- [74] HAMPTON, Marc A. ; NGUYEN, Anh V.: Nanobubbles and the nanobubble bridging capillary force. In: *Advances in colloid and interface science* 154 (2010), Nr. 1-2, S. 30–55. – ISSN 0001-8686

- [75] HANSSON, Petra M. ; HORMOZAN, Yashar ; BRANDNER, Birgit D. ; LINNROS, Jan ; CLAESSON, Per M. ; SWERIN, Agne ; SCHOELKOPF, Joachim ; GANE, Patrick A. C. ; THORMANN, Esben: Hydrophobic pore array surfaces: Wetting and interaction forces in water/ethanol mixtures. In: *Journal of colloid and interface science* 396 (2013), S. 278–286. – ISSN 1095-7103
- [76] HARTMÜLLER, Jürgen ; RIPPERGER, Siegfried: Untersuchung der Haftung von kugelförmigen Glasparkeln an technischen Oberflächen mit der Vibrationsmethode. In: *Chemie Ingenieur Technik* 84 (2012), Nr. 1-2, S. 100–107. – ISSN 1522-2640
- [77] HEUZEROTH, Fabian ; FRITZSCHE, Jörg ; PEUKER, Urs A.: Raster-Kraft-Mikroskopie zur Evaluation der Abscheideeffizienz bei der Metallschmelzefiltration. In: *Chemie Ingenieur Technik* 86 (2014), Nr. 6, S. 874–882. – ISSN 1522-2640
- [78] HEUZEROTH, Fabian ; FRITZSCHE, Jörg ; PEUKER, Urs A.: Wetting and its influence on the filtration ability of ceramic foam filters. In: *Particuology* 18 (2015), Nr. 6, S. 50–57. – ISSN 1674-2001
- [79] HEUZEROTH, Fabian ; FRITZSCHE, Jörg ; WERZNER, Eric ; MENDES, Miguel A. A. ; RAY, Subhashis ; TRIMIS, Dimosthenis ; PEUKER, Urs A.: Viscous force — An important parameter for the modeling of deep bed filtration in liquid media. In: *Powder Technology* 283 (2015), S. 190–198. – ISSN 0032-5910
- [80] HOEK, Eric M. ; AGARWAL, Gaurav K.: Extended DLVO interactions between spherical particles and rough surfaces. In: *Journal of colloid and interface science* 298 (2006), Nr. 1, S. 50–58. – ISSN 1095-7103
- [81] HOFFMANN, Bernd ; HÜTTL, Grit ; HEGER, Katrin ; KUBIER, Bernd ; MARX, Günter ; HUSEMANN, Klaus: The Measurement of Adhesion Forces using the Centrifuge Method and AFM. In: *KONA Powder and Particle Journal* 19 (2001), Nr. 0, S. 131–143. – ISSN 0288-4534
- [82] HOFFMANN, Bernd ; WEYRAUCH, S. ; KUBIER, Bernd: Zur Berechnung von Haftkräften an rauigkeitsbehafteten Oberflächen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 74 (2002), Nr. 12, S. 1722–1726. – ISSN 1522-2640
- [83] HÖFGEN, Eric: *Experimental investigations of the particle agglomeration in poorly wetted systems*. Freiberg, TU Bergakademie Freiberg, Masterarbeit, 2014

- [84] HOLMBERG, Maria ; KÜHLE, Anders ; MØRCH, Knud A. ; BOISEN, Anja: Nanobubble Trouble on Gold Surfaces. In: *Langmuir* 19 (2003), Nr. 25, S. 10510–10513. – ISSN 0743-7463
- [85] HORN, R. G. ; CLARKE, D. R. ; CLARKSON, M. T.: Direct measurement of surface forces between sapphire crystals in aqueous solutions. In: *Journal of Materials Research* 3 (1988), Nr. 03, S. 413–416. – ISSN 0884-2914
- [86] HOUGH, David B. ; WHITE, Lee R.: The calculation of hamaker constants from liftshitz theory with applications to wetting phenomena. In: *Advances in colloid and interface science* 14 (1980), Nr. 1, S. 3–41. – ISSN 0001-8686
- [87] HUSEMANN, Klaus (Hrsg.): *Abschlussbericht zum Sonderforschungsbereich 285 Partikelwechselwirkung bei Prozessen der Mechanischen Verfahrenstechnik*. Aachen : Shaker, 2004 (Berichte aus der Verfahrenstechnik). – ISBN 3832232451
- [88] IIDA, Kotaro ; OTSUKA, Akinobu ; DANJO, Kazumi ; SUNADA, Hisakazu: Measurement of the Adhesive Force between Particles and a Substrate by Means of the Impact Separation Method. Effect of the Surface Roughness and Type of Material of the Substrate. In: *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* 41 (1993), Nr. 9, S. 1621–1625. – ISSN 0009-2363
- [89] ISHIDA, Naoyuki ; SAKAMOTO, Masanobu ; MIYAHARA, Minoru ; HIGASHITANI, Ko: Attraction between Hydrophobic Surfaces with and without Gas Phase. In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 13, S. 5681–5687. – ISSN 0743-7463
- [90] ISRAELACHVILI, Jacob N.: *Intermolecular and surface forces*. 3rd ed. Burlington, MA : Academic Press, 2011. – ISBN 978-0-12-375182-9
- [91] ISRAELACHVILI, Jacob N. ; TABOR, D.: The measurement of van der Waals dispersion forces in the range 1.5 to 130 nm. In: *Proceedings of the Royal Society of London* 331 (1972), S. 19–38
- [92] ISRAELACHVILI, Jacob N. ; WENNERSTRÖM, H.: Role of hydration and water structure in biological and colloidal interactions. In: *Nature* 379 (1996), Nr. 6562, S. 219–225. – ISSN 0028-0836
- [93] ISRAELACHVILI, Jacob N. ; WENNERSTRÖM, H.: Hydration in electrical double layers. In: *Nature* 385 (1997), Nr. 6618, S. 690. – ISSN 0028-0836

- [94] JAŃCZUK, Bronisław ; BIAŁOPIOTROWICZ, Tomasz ; ZDZIENNICKA, Anna: Some Remarks on the Components of the Liquid Surface Free Energy. In: *Journal of colloid and interface science* 211 (1999), Nr. 1, S. 96–103. – ISSN 1095-7103
- [95] KAELBLE, D. H.: Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. In: *The Journal of Adhesion* 2 (1970), Nr. 2, S. 66–81. – ISSN 0021-8464
- [96] KANDA, Yoichi ; NAKAMURA, Tomonobu ; HIGASHITANI, Ko: AFM studies of interaction forces between surfaces in alcohol–water solutions. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 139 (1998), Nr. 1, S. 55–62. – ISSN 0927-7757
- [97] KEESOM, W. H.: Die van der Waalsschen Kohäsionskräfte. In: *Physikalische Zeitschrift* 22 (1921), S. 129–141
- [98] KHATTAB, Ibrahim S. ; BANDARKAR, Farzana ; FAKHREE, Mohammad Amin A. ; JOUYBAN, Abolghasem: Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K. In: *Korean Journal of Chemical Engineering* 29 (2012), Nr. 6, S. 812–817. – ISSN 0256-1115
- [99] KNÜPFER, Paul: *Bestimmung von Wechselwirkungen an Fluid-Fluid-Grenzflächen mittels Rasterkraftmikroskopie*. Freiberg, TU Bergakademie Freiberg, Masterarbeit, 2015
- [100] KNÜPPEL, Helmut ; BROTZMANN, Karl ; FÖRSTER, Nikolaus W.: Untersuchungen über oxydische Verunreinigungen in aluminiumberuhigten, weichen Stählen. In: *Stahl und Eisen* 85 (1965), Nr. 11, S. 675–688. – ISSN 0340-4803
- [101] KÖHLER, Thomas: *Beitrag zum Fließverhalten feiner Pulver geringer Feuchte*. Freiberg, TU Bergakademie Freiberg, Dissertation, 1989
- [102] KOHN, Wolfgang: *Statistik: Datenanalyse und Wahrscheinlichkeitsrechnung*. Berlin : Springer, 2005 (Statistik und ihre Anwendungen). – ISBN 978-3-540-26768-3
- [103] KRÜSS GMBH ; KRÜSS GMBH (Hrsg.): *Werte der Oberflächenenergie von Festkörpern*. 05.02.2016. – URL <http://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/substanzdaten/festkoerper/>
- [104] KRÜSS GMBH: *G10 Kontaktwinkel-Meßgerät: Benutzerhandbuch*. 1995

- [105] KRÜSS GMBH: *Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK)*. 2015. – URL <http://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/methode-nach-owens-wendt-rabel-und-kaelble-owrk/>. – Zugriffsdatum: 04.03.2015
- [106] KRUPP, H.: Particle adhesion theory and experiment. In: *Advances in colloid and interface science* 1 (1967), Nr. 2, S. 111–239. – ISSN 0001-8686
- [107] KUBIAK, K. J. ; WILSON, M.C.T. ; MATHIA, T. G. ; CARVAL, Ph.: Wettability versus roughness of engineering surfaces. In: *Wear* 271 (2011), Nr. 3-4, S. 523–528. – ISSN 0043-1648
- [108] KWOK, D. Y. ; LAM, C. N. C. ; LI, A. ; ZHU, K. ; WU, R. ; NEUMANN, A. W.: Low-rate dynamic contact angles on polystyrene and the determination of solid surface tensions. In: *Polymer Engineering & Science* 38 (1998), Nr. 10, S. 1675–1684. – ISSN 0032-3888
- [109] KWOK, D. Y. ; NEUMANN, A. W.: Contact angle measurement and contact angle interpretation. In: *Advances in colloid and interface science* 81 (1999), Nr. 3, S. 167–249. – ISSN 0001-8686
- [110] LAITINEN, Ossi ; BAUER, Kevin ; NIINIMÄKI, J. ; PEUKER, Urs A.: Validity of the Rumpf and the Rabinovich adhesion force models for alumina substrates with nanoscale roughness. In: *Powder Technology* 246 (2013), S. 545–552. – ISSN 0032-5910
- [111] LAMBERT, Pierre: *Capillary forces in microassembly: Modeling, simulation, experiments, and case study*. New York : Springer, 2007 (Microtechnology and MEMS). – ISBN 978-0-387-71088-4
- [112] LAMBERT, Pierre: *Surface tension in microsystems: Engineering below the capillary length*. 2013 (Microtechnology and MEMS). – ISBN 978-3-642-37552-1
- [113] LANGE, H.: Zur Gültigkeit der Traubeschen Regel bei nichtionogenen grenzflächenaktiven Stoffen. In: *Kolloid-Zeitschrift* 163 (1959), Nr. 1, S. 9–11. – ISSN 0303-402X
- [114] LEE, Lieng-Huang: Correlation between Lewis Acid–Base Surface Interaction Components and Linear Solvation Energy Relationship Solvatochromic α and β Parameters. In: *Langmuir* 12 (1996), Nr. 6, S. 1681–1687. – ISSN 0743-7463

- [115] LEIKIN, S. ; PARSEGIAN, V. A. ; RAU, D. C. ; RAND, R. P.: Hydration forces. In: *Annual review of physical chemistry* 44 (1993), S. 369–395. – ISSN 0066-426X
- [116] LI, D. ; NEUMANN, A. W.: A reformulation of the equation of state for interfacial tensions. In: *Journal of colloid and interface science* 137 (1990), Nr. 1, S. 304–307. – ISSN 1095-7103
- [117] LIFSHITZ, E. M.: The Theory of Molecular Attractive Forces between Solids. In: *Soviet Physics* 2 (1956), Nr. 1, S. 73–83
- [118] LONDON, F.: Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. In: *Zeitschrift für Physik* 63 (1930), Nr. 3-4, S. 245–279. – ISSN 1434-6001
- [119] LOU, Shi-Tao ; OUYANG, Zhen-Qian ; ZHANG, Yi ; LI, Xiao-Jun ; HU, Jun ; LI, Min-Qian ; YANG, Fu-Jia: Nanobubbles on solid surface imaged by atomic force microscopy. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 18 (2000), Nr. 5, S. 2573. – ISSN 0734211X
- [120] LOU, Shitao ; GAO, Jianxia ; XIAO, Xudong ; LI, Xiaojun ; LI, Guanglai ; ZHANG, Yi ; LI, Minquian ; SUN, Jieli ; LI, Xinhui ; HU, Jun: Studies of nanobubbles produced at liquid/solid interfaces. In: *Materials Characterization* 48 (2002), Nr. 2-3, S. 211–214. – ISSN 1044-5803
- [121] MCCAFFERTY, E.: Acid-base effects in polymer adhesion at metal surfaces. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 16 (2002), Nr. 3, S. 239–255. – ISSN 0169-4243
- [122] MILLER, Clarence A. ; NEOGI, P.: *Surfactant science series*. Bd. v. 17: *Interfacial phenomena: Equilibrium and dynamic effects*. New York : M. Dekker, 1985. – ISBN 0824774906
- [123] NAZEMI, A. H. ; MAJNOONI-HERIS, A.: A mathematical model for the interactions between non-identical rough spheres, liquid bridge and liquid vapor. In: *Journal of colloid and interface science* 369 (2012), Nr. 1, S. 402–410. – ISSN 1095-7103
- [124] NGUYEN, Anh V. ; NALASKOWSKI, Jakub ; MILLER, Jan D. ; BUTT, Hans-Jürgen: Attraction between hydrophobic surfaces studied by atomic force microscopy. In: *International Journal of Mineral Processing* 72 (2003), Nr. 1-4, S. 215–225. – ISSN 0301-7516

- [125] NINHAM, B. W.: van der Waals Forces across Triple-Layer Films. In: *The Journal of chemical physics* 52 (1970), Nr. 9, S. 4578. – ISSN 1089-7690
- [126] NOORDMANS, J. ; BUSSCHER, H. J.: The influence of droplet volume and contact angle on liquid surface tension measurements by axisymmetric drop shape analysis-profile (ADSA-P). In: *Colloids and Surfaces* 58 (1991), Nr. 3, S. 239–249. – ISSN 0166-6622
- [127] OSS, Carel Jan v.: Use of the combined Lifshitz–van der Waals and Lewis acid–base approaches in determining the apolar and polar contributions to surface and interfacial tensions and free energies. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 16 (2002), Nr. 6, S. 669–677. – ISSN 0169-4243
- [128] OSS, Carel Jan v.: Long-range and short-range mechanisms of hydrophobic attraction and hydrophilic repulsion in specific and aspecific interactions. In: *Journal of Molecular Recognition* 16 (2003), Nr. 4, S. 177–190. – ISSN 0952-3499
- [129] OSS, Carel Jan v.: *Interfacial forces in aqueous media*. 2nd ed. Boca Raton, Fla : Taylor & Francis Ltd, 2006. – ISBN 978-1-57444-482-7
- [130] OSS, Carel Jan v.: *Interface science and technology*. Bd. 16: *The properties of water and their role in colloidal and biological systems*. 1. ed. Amsterdam [u.a.] : Elsevier/Acad. Press, 2008. – ISBN 0-12-374303-6
- [131] OSS, Carel Jan v. ; CHAUDHURY, M. K. ; GOOD, Robert J.: Monopolar surfaces. In: *Advances in colloid and interface science* 28 (1987), Nr. 1, S. 35–64. – ISSN 0001-8686
- [132] OSS, Carel Jan v. ; CHAUDHURY, M. K. ; GOOD, Robert J.: Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. In: *Chemical Reviews* 88 (1988), Nr. 6, S. 927–941. – ISSN 0009-2665
- [133] OSS, Carel Jan v. ; GIESE, Rossman F. ; DOCOSLIS, Aristides: Hyperhydrophobicity of the Water-Air Interface. In: *Journal of Dispersion Science and Technology* 26 (2005), Nr. 5, S. 585–590. – ISSN 0193-2691
- [134] OSS, Carel Jan v. ; GOOD, Robert J. ; BUSSCHER, R. J.: Estimation of the polar surface Tension Parameters of Glycerol and Formamide, for use in contact Angle Measurements on polar Solids. In: *Journal of Dispersion Science and Technology* 11 (1990), Nr. 1, S. 75–81. – ISSN 0193-2691

- [135] OWENS, D. K. ; WENDT, R. C.: Estimation of the surface free energy of polymers. In: *Journal of Applied Polymer Science* 13 (1969), Nr. 8, S. 1741–1747. – ISSN 0021-8995
- [136] PARK SYSTEMS: *XEP: Data Acquisition Program for XE series SPM*. 2011
- [137] PARKER, John L. ; CLAESSON, Per M. ; ATTARD, Phil: Bubbles, cavities, and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces. In: *The Journal of Physical Chemistry* 98 (1994), Nr. 34, S. 8468–8480. – ISSN 0022-3654
- [138] PARSONS, Drew F. ; WALSH, Rick B. ; CRAIG, Vincent S. J.: Surface forces: surface roughness in theory and experiment. In: *The Journal of chemical physics* 140 (2014), Nr. 16, S. 164701. – ISSN 1089-7690
- [139] PIETSCH, W. ; RUMPF, Hans: Haftkraft, Kapillardruck, Flüssigkeitsvolumen und Grenzwinkel einer Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei Kugeln. In: *Chemie Ingenieur Technik* 39 (1967), Nr. 15, S. 885–893. – ISSN 1522-2640
- [140] POSTIGO, Miguel A. ; KATZ, Miguel: Solubility and thermodynamics of carbon dioxide in aqueous ethanol solutions. In: *Journal of Solution Chemistry* 16 (1987), Nr. 12, S. 1015–1024. – ISSN 0095-9782
- [141] PROKOPOVICH, Polina ; STAROV, Victor: Adhesion models: from single to multiple asperity contacts. In: *Advances in colloid and interface science* 168 (2011), Nr. 1-2, S. 210–222. – ISSN 0001-8686
- [142] QUÉRÉ, David: Wetting and Roughness. In: *Annual Review of Materials Research* 38 (2008), Nr. 1, S. 71–99. – ISSN 1531-7331
- [143] RABEL, W: Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. In: *Farbe und Lack* 10 (1971), Nr. 77, S. 997–1005
- [144] RABINOVICH, Yakov I. ; ADLER, Joshua J. ; ATA, Ali ; SINGH, Rajiv K. ; MOUDGIL, Brij M.: Adhesion between Nanoscale Rough Surfaces. In: *Journal of colloid and interface science* 232 (2000), Nr. 1, S. 10–16. – ISSN 1095-7103
- [145] RABINOVICH, Yakov I. ; ADLER, Joshua J. ; ATA, Ali ; SINGH, Rajiv K. ; MOUDGIL, Brij M.: Adhesion between Nanoscale Rough Surfaces. In: *Journal of colloid and interface science* 232 (2000), Nr. 1, S. 17–24. – ISSN 1095-7103

- [146] RABINOVICH, Yakov I. ; ESAYANUR, Madhavan S. ; MOUDGIL, Brij M.: Capillary Forces between Two Spheres with a Fixed Volume Liquid Bridge: Theory and Experiment. In: *Langmuir* 21 (2005), Nr. 24, S. 10992–10997. – ISSN 0743-7463
- [147] RUDOLPH, Martin ; BAUER, Kevin ; PEUKER, Urs A.: Phasenkontrast-Rasterkraftmikroskopie für die Charakterisierung der Verteilung von Nanopartikeln in Verbundwerkstoffen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 82 (2010), Nr. 12, S. 2189–2195. – ISSN 1522-2640
- [148] RUDOLPH, Martin ; PEUKER, Urs A.: Mapping hydrophobicity combining AFM and Raman spectroscopy. In: *Minerals Engineering* 66-68 (2014), S. 181–190. – ISSN 0892-6875
- [149] RUMPF, Hans: Die Wissenschaft des Agglomerierens. In: *Chemie Ingenieur Technik* 46 (1974), Nr. 1, S. 1–11. – ISSN 1522-2640
- [150] SACHS, Lothar ; HEDDERICH, Jürgen: *Angewandte Statistik*. Springer Berlin Heidelberg, 2006. – ISBN 978-3-540-32160-6
- [151] SCHUBERT, Heinrich: *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik*. Weinheim : Wiley-VCH, 2003. – ISBN 3527305777
- [152] SCHUBERT, Helmar: Grundlagen des Agglomerierens. In: *Chemie Ingenieur Technik* 51 (1979), Nr. 4, S. 266–277. – ISSN 1522-2640
- [153] SCHUBERT, Helmar: *Kapillarität in porösen Feststoffsystemen*. Berlin u.a : Springer, 1982. – ISBN 9783540118350
- [154] SCHUMANN, Matthias: *Einfluss von Adsorptionsschichten auf die Fließfähigkeit feiner Schüttgüter*. Freiberg, TU Bergakademie Freiberg, Dissertation, 2005. – URL <http://www.qucosa.de/fileadmin/data/qucosa/documents/2143/VerfahrenstechnikSchumannMatthias171221.pdf>. – Zugriffsdatum: 03.08.2015
- [155] SEDDON, James R. T. ; LOHSE, Detlef: Nanobubbles and micropancakes: gaseous domains on immersed substrates. In: *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 23 (2011), Nr. 13, S. 133001. – ISSN 1361-648X
- [156] SEDDON, James R. T. ; ZANDVLIET, Harold J. W. ; LOHSE, Detlef: Knudsen Gas Provides Nanobubble Stability. In: *Physical Review Letters* 107 (2011), Nr. 11. – ISSN 0031-9007

- [157] SELL, Peter-Jürgen: Über einen Zusammenhang zwischen Randwinkel, Kohäsion und Adhäsion. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 39 (1963), Nr. 5_6, S. 322–336
- [158] SELL, Peter-Jürgen ; NEUMANN, A. W.: Die Oberflächenspannung fester Körper. In: *Angewandte Chemie* 78 (1966), Nr. 6, S. 321–331. – ISSN 0044-8249
- [159] SHACKELFORD, James F. (Hrsg.) ; ALEXANDER, William (Hrsg.): *CRC materials science and engineering handbook*. 3rd ed. Boca Raton, Fla. : CRC Press, 2001. – ISBN 0849326966
- [160] SIMONSEN, Adam C. ; HANSEN, Per L. ; KLÖSGEN, Beate: Nanobubbles give evidence of incomplete wetting at a hydrophobic interface. In: *Journal of colloid and interface science* 273 (2004), Nr. 1, S. 291–299. – ISSN 1095-7103
- [161] STOYAN, Dietrich: *Stochastik für Ingenieure und Naturwissenschaftler: Eine Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie und die mathematische Statistik*. Mit Korrekturen versehener Nachdr. der Erstausg. Freiberg : TU Bergakademie Freiberg, 2007. – ISBN 9783860123225
- [162] SUN, Chenhang ; BERG, John C.: Effect of moisture on the surface free energy and acid–base properties of mineral oxides. In: *Journal of Chromatography A* 969 (2002), Nr. 1-2, S. 59–72. – ISSN 0021-9673
- [163] SWITKES, M. ; RUBERTI, J. W.: Rapid cryofixation/freeze fracture for the study of nanobubbles at solid–liquid interfaces. In: *Applied Physics Letters* 84 (2004), Nr. 23, S. 4759. – ISSN 0003-6951
- [164] THÜMMLER, Silke ; HÖHNE, Detlef ; HUSEMANN, Klaus: Charakterisierung der Benetzungseigenschaften hydrophober Pulver mit der kapillaren Steighöhenmessung. In: *Chemie Ingenieur Technik* 77 (2005), Nr. 3, S. 297–300. – ISSN 1522-2640
- [165] TOKUNAGA, Junji: Solubilities of oxygen, nitrogen, and carbon dioxide in aqueous alcohol solutions. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 20 (1975), Nr. 1, S. 41–46. – ISSN 0021-9568
- [166] UHU GMBH + CO. KG: *UHU PLUS ENDFEST 300*. – URL http://www.uhu-profi.de/uploads/tx_ihtdatasheets/tds_plus_endfest300.pdf. – Zugriffsdatum: 30.06.2015

- [167] VALIPOUR M., N. ; BIRJANDI, F. C. ; SARGOLZAEI, J.: Super-non-wettable surfaces: A review. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 448 (2014), S. 93–106. – ISSN 0927-7757
- [168] VAZQUEZ, Gonzalo ; ALVAREZ, Estrella ; NAVAZA, Jose M.: Surface Tension of Alcohol Water + Water from 20 to 50 Grad Celsius. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 40 (1995), Nr. 3, S. 611–614. – ISSN 0021-9568
- [169] VDI E.V. (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*. 11., bearb. und erw. Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg and Springer, 2013. – ISBN 978-3-642-19981-3
- [170] VERWEY, E. J. W. ; OVERBEEK, J. T.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles having an Electric Double Layer*. Amsterdam : Elsevier, 1948
- [171] VISSER, J.: Adhesion of Colloid Particles. In: MATIJEVIĆ, Egon (Hrsg.): *Surface and Colloid Science* Bd. 8. New York : John Wiley & Sons, 1976, S. 3–84. – ISBN 9780471576372
- [172] VOELKEL, A. ; STRZEMIECKA, B. ; ADAMSKA, K. ; MILCZEWSKA, K.: Inverse gas chromatography as a source of physiochemical data. 1216 (2009), Nr. 10, S. 1551–1566
- [173] VOIGT, Claudia ; JÄCKEL, Eva ; ANEZIRIS, Christos G. ; HUBÁLKOVÁ, Jana: Investigations of reticulated porous alumina foam ceramics based on different coating techniques with the aid of micro CT and statistical characteristics. In: *Ceramics International* 39 (2013), Nr. 3, S. 2415–2422. – ISSN 0272-8842
- [174] WAALS, Johannes Diderik van d.: *Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistoftoestand (Die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustands)*. Leiden, Universität Leiden, Dissertation, 1873
- [175] WANG, Jialin ; LI, Zuoli ; YOON, Roe-Hoan ; ERIKSSON, Jan C.: Surface forces in thin liquid films of n-alcohols and of water–ethanol mixtures confined between hydrophobic surfaces. In: *Journal of colloid and interface science* 379 (2012), Nr. 1, S. 114–120. – ISSN 1095-7103
- [176] WANG, Shuo ; LIU, Minghuan ; DONG, Yaming: Understanding the stability of surface nanobubbles. In: *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 25 (2013), Nr. 18, S. 184007. – ISSN 1361-648X

- [177] WASHBURN, Edward W.: The Dynamics of Capillary Flow. In: *Physical Review* 17 (1921), Nr. 3, S. 273–283. – ISSN 0031-899X
- [178] WEIJS, Joost ; LOHSE, Detlef: Why Surface Nanobubbles Live for Hours. In: *Physical Review Letters* 110 (2013), Nr. 5. – ISSN 0031-9007
- [179] WENZEL, Robert N.: Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 28 (1936), Nr. 8, S. 988–994. – ISSN 0019-7866
- [180] WHYMAN, G. ; BORMASHENKO, Edward: Wetting Transitions on Rough substrates: General Considerations. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 26 (2012), Nr. 1-3, S. 207–220. – ISSN 0169-4243
- [181] WOLFRAM RESEARCH: *Wolfram Alpha*. – URL <http://www.wolframalpha.com/>. – Zugriffsdatum: 29.06.2015
- [182] WU, Souheng: Calculation of interfacial tension in polymer systems. In: *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* 34 (1971), Nr. 1, S. 19–30. – ISSN 04492994
- [183] XIE, H.-Y.: The role of interparticle forces in the fluidization of fine particles. In: *Powder Technology* 94 (1997), Nr. 2, S. 99–108. – ISSN 0032-5910
- [184] YANG, Jingwu ; DUAN, Jinming ; FORNASIERO, Daniel ; RALSTON, John: Very Small Bubble Formation at the Solid–Water Interface. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), Nr. 25, S. 6139–6147. – ISSN 1520-6106
- [185] YANG, Shangjiong ; DAMMER, Stephan M. ; BREMOND, Nicolas ; ZANDVLIET, Harold J. W. ; KOOLIJ, E. S. ; LOHSE, Detlef: Characterization of nanobubbles on hydrophobic surfaces in water. In: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 23 (2007), Nr. 13, S. 7072–7077. – ISSN 1520-5827
- [186] YANG, Shangjiong ; TSAI, Peichun ; KOOLIJ, E. S. ; PROSPERETTI, Andrea ; ZANDVLIET, Harold J. W. ; LOHSE, Detlef: Electrolytically generated nanobubbles on highly orientated pyrolytic graphite surfaces. In: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 25 (2009), Nr. 3, S. 1466–1474. – ISSN 1520-5827
- [187] YOU, Siming ; WAN, Man P.: Mathematical Models for the van der Waals Force and Capillary Force between a Rough Particle and Surface. In: *Langmuir* 29 (2013), Nr. 29, S. 9104–9117. – ISSN 0743-7463

- [188] YOU, Siming ; WAN, Man P.: Modeling and Experiments of the Adhesion Force Distribution between Particles and a Surface. In: *Langmuir* 30 (2014), Nr. 23, S. 6808–6818. – ISSN 0743-7463
- [189] YOUNG, T.: An Essay on the Cohesion of Fluids. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95 (1805), Nr. 0, S. 65–87. – ISSN 0261-0523
- [190] ŻENKIEWICZ, M.: Methods for the calculation of surface free energy of solids. In: *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 24 (2007), Nr. 1, S. 137–145
- [191] ZHANG, Lijuan ; ZHANG, Yi ; ZHANG, Xuehua ; LI, Zhaoxia ; SHEN, Guangxia ; YE, Ming ; FAN, Chunhai ; FANG, Haiping ; HU, Jun: Electrochemically controlled formation and growth of hydrogen nanobubbles. In: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 22 (2006), Nr. 19, S. 8109–8113. – ISSN 1520-5827
- [192] ZHANG, Xue H. ; QUINN, Anthony ; DUCKER, William A.: Nanobubbles at the Interface between Water and a Hydrophobic Solid. In: *Langmuir* 24 (2008), Nr. 9, S. 4756–4764. – ISSN 0743-7463
- [193] ZHANG, Xue H. ; ZHANG, Xiao D. ; LOU, Shi T. ; ZHANG, Zhi X. ; SUN, Jie L. ; HU, Jun: Degassing and Temperature Effects on the Formation of Nanobubbles at the Mica/Water Interface. In: *Langmuir* 20 (2004), Nr. 9, S. 3813–3815. – ISSN 0743-7463
- [194] ZHANG, Xuehua ; CHAN, DEREK Y. C. ; WANG, Dayang ; MAEDA, Nobuo: Stability of interfacial nanobubbles. In: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 29 (2013), Nr. 4, S. 1017–1023. – ISSN 1520-5827
- [195] ZISMAN, W. A.: Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. In: FOWKES, Frederick M. (Hrsg.): *Contact Angle, Wettability, and Adhesion* Bd. 43. WASHINGTON, D.C. : American Chemical Society, 1964, S. 1–51. – ISBN 0-8412-0044-0
- [196] ZWOL, P. J. v. ; PALASANTZAS, G. ; DE HOSSON, J. Th. M.: Influence of random roughness on the adhesion between metal surfaces due to capillary condensation. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), Nr. 10, S. 101905. – ISSN 0003-6951

Abbildungsverzeichnis

2.1.1	Grundlegende Funktionsweise der optischen Rasterkraftmikroskopie	10
2.1.2	Betriebsbereiche der Rasterkraftmikroskopie	11
2.1.3	Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme an Cantilever geklebter Partikel . . .	12
2.1.4	Beispiel einer Kraft-Abstands-Kurve	13
2.1.5	Messmodi für die Messung der Oberflächentopographie	15
2.2.1	Skizzenhafte Darstellung zur Entstehung von Grenz- und Oberflächen	18
2.2.2	Skizze eines Tropfens auf einer Feststoffoberfläche	25
2.2.3	Verlauf der Energie bei der Variation des Kontaktwinkels	26
2.2.4	Kräftegleichgewicht am Dreiphasenkontakt	27
2.2.5	Schematische Darstellung der Einflüsse auf das Benetzungsverhalten	31
2.3.1	Herleitung der VAN DER WAALS-Kraft zwischen einem Molekül und einer Ebene	35
2.3.2	Skizze zur Beschreibung von Wechselwirkungen mit Hilfe der DERJAGUIN-Approximation	37
2.3.3	Zusammenhang zwischen VAN DER WAALS-Kraft und Oberflächenenergie . .	41
2.3.4	Rauheitsmodelle für VAN DER WAALS-Wechselwirkungen	41
2.3.5	Einfluss von Adsorptionsschichten auf Haftkräfte	44
2.3.6	Skizze zur Geometrie einer Kapillarbrücke	49
2.4.1	Schematische Darstellung einer Nanobubble	54
3.1.1	Methoden zur Bestimmung des Kontaktwinkels	59
3.2.1	Oberflächenenergie des Ethanol/Wasser-Gemisches	64
3.2.2	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der verwendeten Aluminiumoxidproben	66
4.1.1	Vergleich der Messmethoden für die Bestimmung des Kontaktwinkels	68
4.1.2	Systematischer Fehler zwischen den Auswertemethoden bei der Kontaktwinkelmessung	69
4.1.3	Vergleich von Messreihen bei der Kontaktwinkelmessung	70
4.1.4	Oberflächenenergie der genutzten Feststoffe	73
4.1.5	Disperse Oberflächenenergie der Feststoffe	74
4.1.6	Polare Oberflächenenergie der Feststoffe	74

4.1.7	Positive und negative polare Oberflächenenergie der Feststoffe	75
4.1.8	Kontaktwinkel und Grenzflächenenergie als Funktion des Ethanolanteils . . .	77
4.1.9	Ethanol sättigung und zugehöriger LANGMUIR-Fit	78
4.2.1	Einteilung der Kraft-Abstands-Kurven in verschiedene Typen	80
4.2.2	Modellvorstellung für die Interaktion durch Nanobubbles	81
4.2.3	Detailldarstellung der Haftmechanismen bei beschichteten Aluminiumoxid in Wasser	83
4.2.4	Haftmechanismen als Funktion der Benetzungseigenschaften	84
4.2.5	Aufteilung der Haftkraftverteilung	85
4.2.6	Haftkraftverteilungen von beschichteten Aluminiumoxid in DMS	86
4.2.7	Haftkräfte im logarithmischen Wahrscheinlichkeitsnetz	87
4.2.8	Haftkräfte im WEIBULL-Netz	87
4.2.9	Haftkraft als Funktion des Kontaktwinkels	92
4.2.10	Haftenergie als Funktion des Kontaktwinkels	93
4.2.11	Vergleich einer Kraft-Abstands-Kurve in trockener und nasser Umgebung . .	94
4.2.12	Haftkraft als Funktion der Grenzflächenenergie	95
4.2.13	Erwartungswert der Haftkraft als Funktion der Ethanol sättigung	96
4.2.14	Haftkraft kapillarer Haftkräfte als Funktion des Kontaktwinkels	98
4.2.15	Haftkraft über snap-in-Distanz am Beispiel von DMS und besch. Aluminiumoxid	99
4.2.16	Erwartungswert der Haftkraft als Funktion des Erwartungswertes der snap- in-Distanz	100
4.3.1	Topographie des Aluminiumoxidsubstrates	101
4.3.2	<i>rms</i> -Rauheit als Funktion der Scanfläche	102
4.3.3	Topographie- und Phasenkontrastaufnahme von Nanobubbles auf einem Si- Wafer	103
4.3.4	Topographie- und Phasenkontrastaufnahme von Nanobubbles auf einem Alu- miniumoxidsubstrat	104
5.1.1	Modellschema zur Berechnung von Haftkraftverteilungen	108
5.1.2	Einfluss der Rauheit auf die Haftkraft	113
5.1.3	Einfluss der Rauheit auf die Wechselwirkungsenergie	113
5.1.4	Einfluss des Eintauchwinkels α_R auf die Haftkraft	114
5.1.5	Einfluss des effektiven Abstandes a_1 auf die Haftkraft	115
5.1.6	Verteilung des Höhenprofils einer Substratoberfläche	119
5.1.7	Eintauchwinkel der Rauheiten im Linienprofil	119
5.1.8	Effektiver Abstand auf Grund nanoskaliger Rauheit	120

5.1.9	Vergleich gemessener und berechneter Haftkraftverteilungen	121
5.2.1	Schematische Darstellung einer Gasbrücke	124
5.2.2	Schema zur Berechnung der Meniskuskontur	125
5.2.3	Verlauf der Kraft, des Druckes, des Eintauchwinkels und des inversen Kontaktwinkels als Funktion des Partikelabstandes	129
5.2.4	Kontur des Meniskus als Funktion des Partikelabstandes	129
5.2.5	Verlauf der Kraft, des Druckes, des Eintauchwinkels und des inversen Kontaktwinkels als Funktion der Oberflächenenergie	132
5.2.6	Meniskuskontur als Funktion der Oberflächenenergie	132
5.2.7	Verlauf der Kraft, des Druckes, des Eintauchwinkels und des inversen Kontaktwinkels als Funktion des inversen Kontaktwinkels nach YOUNG	133
5.2.8	Meniskuskontur als Funktion des Kontaktwinkels	133
5.2.9	Verlauf der Kraft, des Druckes, des Eintauchwinkels und des inversen Kontaktwinkels als Funktion der Partikelgröße	136
5.2.10	Meniskuskontur als Funktion der Partikelgröße	136
5.2.11	Verlauf der Kraft, des Druckes, des Eintauchwinkels und des inversen Kontaktwinkels als Funktion der Stoffmenge an Gas	138
5.2.12	Meniskuskontur als Funktion der Stoffmenge	138
5.2.13	Einfluss einer festhängenden Kontaktlinie auf die Haftkraft	140
5.2.14	Kraft als Funktion des Abstandes bei festgehaltener Dreiphasenlinie	140
5.2.15	Beispielhafter Verlauf gemessener Kurven mit kapillarer Haftkraft	142
A.1.1	Berechnete Cantileverschwingung zur Bestimmung der Resonanzfrequenz . .	180
A.1.2	Einfluss externe Kraftfelder auf die Cantileverschwingung	181
A.1.3	Berechnung der Phasenverschiebung durch externe Kraftfelder	181
A.1.4	Einfluss des Dämpfungsparameters auf die Schwingungsamplitude	182
A.4.1	Linearisierte logarithmische Normalverteilung	189
A.4.2	Linearisierte WEIBULL-Verteilung	189
C.1.1	Grafische Lösung des OWRK-Modells nach DIN	200
C.1.2	Alkoholsättigung und LANGMUIR-Fit verschiedener Alkohole	202
C.2.1	Haftenergie als Funktion der Grenzflächenenergie	212
C.2.2	Haftkraft über Grenzflächenenergie nach NEUMANN III	212
C.2.3	Haftkraft über Grenzflächenenergie nach OWRK DIN	213
C.2.4	Haftenergie der kapillaren Interaktionen als Funktion des Kontaktwinkels . .	213

C.2.5	Verlauf der Haftkraft, sowie der Anteil an Kapillarkräften als Funktion des Kontaktwinkels	214
C.3.1	3D-Darstellung eines Colloidal Probe Partikels	215
C.3.2	Planare Darstellung des Collodial Probe Partikels	215
D.1.1	Einfluss des Eintauchwinkels α_R auf die Wechselwirkungsenergie	221
D.1.2	Einfluss des effektiven Abstandes a_1 auf die Wechselwirkungsenergie	222
D.1.3	Vergleich gemessener und berechneter Haftenergieverteilungen	222
D.2.1	Schema des Gedankenexperiments zur Erklärung veränderlicher Kontaktwinkel	223
D.2.2	Energieverlauf als Funktion des Kontaktwinkels bei einer gasgefüllten Kapillar	226
D.2.3	Ableitung der Ober- und Grenzflächenenergien für verschiedene Kapillarradien	226
D.2.4	Ableitung der Ober- und Grenzflächenenergien für eine Kapillare mit Gas- und Wasserfüllung	227

Tabellenverzeichnis

2.2.1	Vergleichsrechnungen der verschiedenen Zustandsgleichungen	23
2.3.1	Formeln zur Berechnung der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen	36
2.3.2	Formeln zur Berechnung der polaren (VAN OSS)-Wechselwirkungen	48
3.2.1	Physikalische Eigenschaften der genutzten Flüssigkeiten	64
4.1.1	Vergleich zweier Auswertemethoden bei der Kontaktwinkelmessung	68
4.1.2	Vergleich zweier Messreihen bei der Kontaktwinkelmessung	70
4.1.3	Oberflächenenergieanteile der genutzten Feststoffe	76
4.1.4	Adsorptionskoeffizienten verschiedener Alkohole	79
4.2.1	Vergleich der Verteilungsparameter aus linearer Anpassung und MATLAB . .	88
4.2.2	Statistischer Vergleich der Verteilungen mit den Messwerten für beschichtetes Aluminiumoxid in DMS	89
4.2.3	Statistischer Vergleich der Kraft- und Energieverteilungen mit den Messwerten	91
5.1.1	Formeln zur Berechnung der Haftkraftverteilungen	110
5.1.2	Materialkonstanten zur Berechnung der Haftkraftverteilungen	117
5.1.3	Parameter zur Berechnung der Haftkraftverteilungen	122
5.2.1	Standardparameter zur Berechnung kapillarer Haftkräfte	128
B.1.1	Übersicht der genutzten Flüssigkeiten und deren Eigenschaften	194
B.2.1	Übersicht der genutzten Feststoffe und deren Eigenschaften	196
C.1.1	Vergleich zweier Auswertemethoden der Kontaktwinkelmessung für Aluminiu- moxid und PTFE	199
C.1.2	Vergleich zweier Messreihen bei der Kontaktwinkelmessung	199
C.1.3	Berechnete Oberflächenenergien der benutzten Feststoffe	201
C.2.1	Übersicht der Verteilungsparameter der logarithmische Normalverteilung für die Haftkraft	203
C.2.2	Übersicht der Verteilungsparameter der WEIBULL-Verteilung für die Haftkraft	204
C.2.3	Übersicht der Verteilungsparameter der logarithmischen Normalverteilung für die Haftenergie	205

C.2.4	Übersicht der Verteilungsparameter der WEIBULL-Verteilung für die Haftenergie	206
C.2.5	Ergebnisse des KS-Tests für die Haftkraftverteilungen	207
C.2.6	Mittlere relative Abweichungen der Haftkraftverteilungen	208
C.2.7	Ergebnisse des KS-Tests für die Haftenergieverteilungen	209
C.2.8	Mittlere relative Abweichungen der Haftenergieverteilungen	210
C.2.9	Zusammenstellung der Benetzungseigenschaften sowie der Haftkräfte und -energien	211
C.3.1	Rauheiten der beschichteten und unbeschichteten Aluminiumoxidsubstrate .	214
D.2.1	Standardparameter zur Berechnung der gasgefüllten Kapillare	225

A Theoretische Betrachtungen

A.1 Cantileverschwingung

Für die Interpretation von Messergebnissen, die mit Hilfe dynamischer Modi aufgenommen wurden, sind Kenntnisse über das Schwingungsverhalten der Cantilever notwendig. Ein zum Schwingen angeregter Cantilever folgt dabei den Gesetzen der erzwungenen, gedämpften mechanischen Schwingung und kann durch die NEWTONsche Bewegungsgleichung beschrieben werden [25, 67]:

$$m_{\text{eff}} \cdot \ddot{Z}_C + D \cdot \dot{Z}_C + k_C \cdot Z_C = F(t) \quad (\text{A.1.1})$$

$$m_{\text{eff}} = 0.2427 \cdot m_C + m_t \quad (\text{A.1.2})$$

Dabei stehen Z_C für die Auslenkung der Cantileverspitze und m_{eff} für die effektive Masse des Cantilevers, welche sich aus der Masse der Messspitze m_t sowie der Masse der Blattfeder m_C zusammensetzt. Der Parameter D ist der Dämpfungsparameter und $F(t)$ steht für die Kraft des Erregers und wird im Falle einer sinusförmigen Erregung nach folgender Gleichung berechnet:

$$F(t) = F_{\text{max}} \cdot \sin(2 \cdot \pi \cdot f_E \cdot t) \quad (\text{A.1.3})$$

Um die Resonanzfrequenz zu bestimmen, wird der Cantilever mit unterschiedlichen Frequenzen zum Schwingen angeregt. Abbildung A.1.1 zeigt die berechnete Amplitude und Phasenverschiebung für einen Cantilever vom Typ Tap300-G [21]. Im Bereich der Resonanzfrequenz von $f_R = 315$ kHz wird die größte Schwingungsamplitude von 5 nm erreicht. Außerhalb der Resonanzfrequenz fällt diese deutlich ab. Die Phasenverschiebung $\Delta\phi_C$ erreicht bei der Resonanzfrequenz exakt 90° . Bei geringeren Erregerfrequenzen nimmt die Phasenverschiebung stark ab und erreicht im Grenzfall 0° . Bei einer Erhöhung der Erregerfrequenz nimmt die Phasenverschiebung zu und kann maximal 180° erreichen. Für den Fall, dass die Schwingung des Cantilevers in flüssiger Umgebung bestimmt werden soll, muss die beim Schwingen mitgerissene Flüssigkeit in die effektive Cantilevermasse

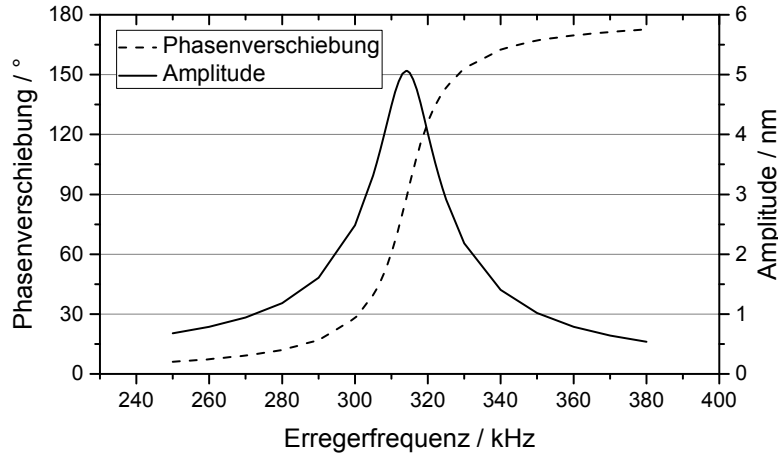


Abbildung A.1.1: Berechnete Amplitude und Phasenverschiebung der Cantileverschwingung nach Gleichung (A.1.1) bis (A.1.3) mit folgenden Parametern: $m_{\text{eff}} = 2,05 \cdot 10^{-11}$ kg, $D = 10^{-6}$ Kg/s, $k_C = 40$ N/m, $F_{\text{max}} = 10^{-8}$ N

mit einberechnet und der Dämpfungsfaktor erhöht werden. Dadurch verringert sich die Resonanzfrequenz und Amplitude des Systems wie in [29] beschrieben. Typische Werte für die Resonanzfrequenz in flüssiger Umgebung betragen ca. 1/3 der Resonanzfrequenz in Gasen oder im Vakuum.

Abbildung A.1.2 verdeutlicht den Einfluss externer Kraftfelder auf die Cantileverschwingung. Als Kraftfeld wird eine VAN DER WAALS-Kraft (siehe Kapitel 2.3.1) zwischen der Messspitze des Cantilevers und der Oberfläche angenommen. Die HAMAKER-Konstante wird mit $5 \cdot 10^{-19}$ J und der Radius der Messspitze mit 10 nm angenommen. Im Falle eines externen Kraftfeldes wird die sinusförmige Erregerschwingung (graue Linie) mit der externen Kraft (hellgraue Linie) überlagert. Daraus ergibt sich die Gesamtkraft (schwarze Linie), welche auf den Cantilever wirkt. Die schwarz gestrichelte Linie zeigt den Abstand der Messspitze zur Probenoberfläche an.

Der Einfluss der externen Kraftfelder auf die Phasenverschiebung $\Delta\phi_C$ zwischen der Erregerschwingung und dem Cantilever ist in Abbildung A.1.3 sichtbar. Im Falle einer freien Schwingung ist die Phasenverschiebung bei Anregung durch die Resonanzfrequenz 90° . Sobald eine anziehende Kraft wirkt, vergrößert sich die Phasenverschiebung. Im berechneten Beispiel verschiebt sich die Phase des Cantilevers um 12° auf 102° . Im Falle einer abstoßenden Kraft verringert sich die Phasendifferenz um die gleiche Größe auf 78° . Der Effekt externer Kraftfelder auf die Amplitude der Schwingung kann hingegen vernachlässigt werden. Prinzipiell kann dieser Effekt genutzt werden, um hochaufgelöste

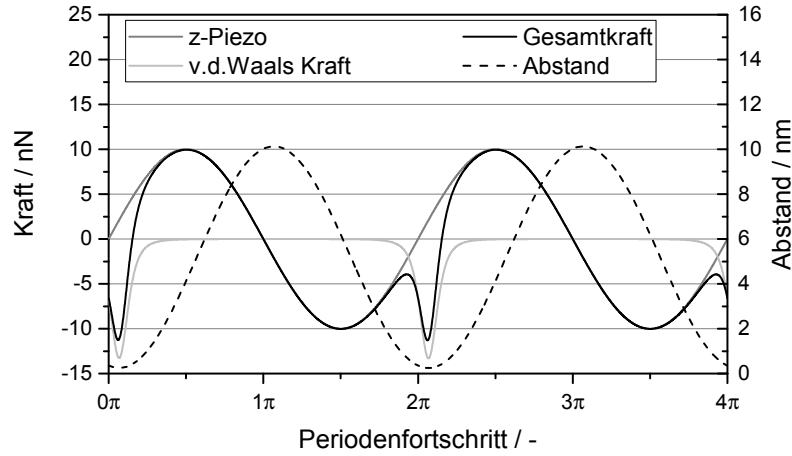


Abbildung A.1.2: Berechnete Cantileverschwingung bei der Überlagerung der sinusförmigen Erregerschwingung (grau) mit der an der Messspitze wirkenden VAN DER WAALS-Kraft (hellgrau). Für die Schwingungsberechnung wurden die gleichen Parameter wie für Abbildung A.1.1 benutzt. Für die VAN DER WAALS-Kraft wurde eine HAMAKER-Konstante von $5 \cdot 10^{-19}$ J und ein Messspitzenradius von 10 nm angenommen. Der Abstand der Messspitze im Ruhezustand zur Oberfläche beträgt 5,2 nm

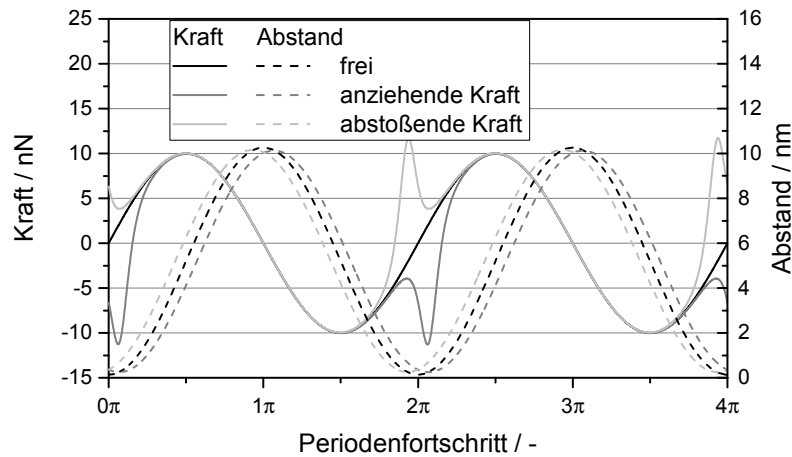


Abbildung A.1.3: Berechnete Cantileverschwingung ohne und mit Wirkung eines anziehenden bzw. abstoßenden externen Kraftfeldes (Parameter wie Abb. A.1.2). Bezogen auf die freie Schwingung ($\Delta\phi_C = 90^\circ$) bewirken anziehende Kräfte eine Vergrößerung ($\Delta\phi_C = 102^\circ$) der Phasendifferenz und abstoßende eine Verringerung ($\Delta\phi_C = 78^\circ$)

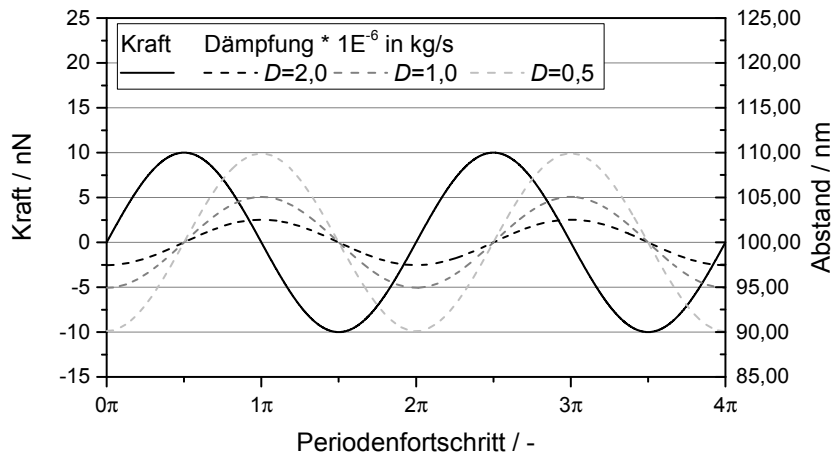


Abbildung A.1.4: Berechneter Einfluss der Schwingungsdämpfung auf die Amplitude des Cantilevers (Parameter wie Abb. A.1.1)

Kraft-Abstands-Kurven aufzunehmen. Dies ist möglich, da die Phasenverschiebung sehr sensitiv auf äußere Kraftfelder reagiert.

Abbildung A.1.4 zeigt den Einfluss des Dämpfungsparameters auf die Cantileverschwingung. Eine Erhöhung der Dämpfung um den Faktor zwei führt zu einer Halbierung der freien Amplitude und umgekehrt.

A.2 Herleitung der Young-Gleichung

Ausgangspunkt für die Herleitung ist die Annahme, dass ein auf eine Feststoffoberfläche gegebener Flüssigkeitstropfen die Form eines Kugelsegmentes annimmt (siehe Abbildung 2.2.2). Die Oberfläche des Tropfens kann durch die Gleichung (A.2.1) beschrieben werden. Die Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff lässt sich durch Gleichung (A.2.2) beschreiben.

$$A_1 = 2 \pi r_1^2 (1 - \cos \theta) \quad (\text{A.2.1})$$

$$A_{sl} = \pi r_{sl}^2 = \pi (\sin \theta r_1)^2 \quad (\text{A.2.2})$$

Damit ergeben sich für die Gesamtenergie W nach dem Einsetzen der Flächen folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} W &= \gamma_l A_l + (\gamma_{sl} - \gamma_s) A_{sl} \\ W &= 2 \gamma_l \pi r_1^2 (1 - \cos \theta) + (\gamma_{sl} - \gamma_s) \pi (\sin \theta r_1)^2 \\ W &= \pi r_1^2 (2 \gamma_l (1 - \cos \theta) + (\gamma_{sl} - \gamma_s) \pi \sin^2 \theta) \end{aligned} \quad (\text{A.2.3})$$

Das Volumen des Tropfens kann mit Gleichung (A.2.4) beschrieben werden:

$$\begin{aligned} V &= \frac{3 h_l^2}{3} (3 r_1 - h) \quad \text{mit } h_l = r_1 (1 - \cos \theta) \\ V &= \pi r_1^3 \left((1 - \cos \theta)^2 - \frac{(1 - \cos \theta)^3}{3} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.2.4})$$

Unter der Annahme eines konstanten Volumens kann Gleichung (A.2.4) nach r_1 umgestellt und in Gleichung (A.2.3) eingesetzt werden. Damit ist die Beschreibung der Energie als Funktion des Winkels θ möglich:

$$\begin{aligned} W &= \frac{\pi^{\frac{1}{3}} V^{\frac{2}{3}}}{\left((1 - \cos \theta)^2 - \frac{(1 - \cos \theta)^3}{3} \right)^{\frac{2}{3}}} \cdot \\ &\quad (2 \gamma_l (1 - \cos \theta) + (\gamma_{sl} - \gamma_s) \pi \sin^2 \theta) \end{aligned} \quad (\text{A.2.5})$$

Der Zustand mit der geringsten Energie ist erreicht, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\frac{dW}{d\theta} = 0 \quad (\text{A.2.6})$$

Daher muss Gleichung (A.2.5) nach θ abgeleitet und null gesetzt werden. Die Ableitung der Funktion wurde in diesem Fall mit Hilfe der „Symbolic Toolbox“ von MATLAB berechnet:

$$\frac{dW}{d\theta} = 0 = - \frac{2 \cdot 3^{\frac{2}{3}} \pi^{\frac{1}{3}} V^{\frac{2}{3}} \sin \theta (\cos \theta - 1)^{\frac{2}{3}}}{(\cos \theta - 1)^2 (\cos \theta + 2)^{\frac{5}{3}}} (\gamma_{sl} - \gamma_s + \gamma_l \cos \theta) \quad (\text{A.2.7})$$

Der erste Faktor in Gleichung (A.2.7) kann bei Variation von θ innerhalb des Bereiches $0^\circ < \theta < 180^\circ$ nie null werden. Weiterhin zeigt der erste Faktor die Grenzen der Gleichung auf, da im Falle einer perfekten Spreitung ($\theta = 0^\circ$) oder der perfekten Nichtbenetzung

($\theta = 180^\circ$) die Gleichung wegen einer Division durch null nicht lösbar ist. Daraus folgt unter Berücksichtigung der gezeigten Grenzen, dass nur der zweite Faktor für die Lösung benötigt wird:

$$0 = \gamma_{sl} - \gamma_s + \gamma_l \cos \theta \quad (\text{A.2.8})$$

Gleichung (A.2.8) umgestellt nach $\cos \theta$ ergibt

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \quad (\text{A.2.9})$$

und somit die YOUNG-Gleichung wie in Kapitel 2.2.2.1 beschrieben.

Beschreibt man den Einfluss der Rauheit im einfachsten Fall durch die Zunahme der realen Kontaktfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff, muss man Gleichung (A.2.2) mit dem Faktor A_{eff} multiplizieren:

$$A_{sl,\text{eff}} = A_{\text{eff}} \pi (\sin \theta r_l)^2 \quad (\text{A.2.10})$$

A_{eff} ist dabei das Verhältnis zwischen der realen Oberfläche geteilt durch die ideal glatten geometrischen Oberfläche. Ersetzt man in der gezeigten Herleitung der YOUNG-Gleichung Gleichung (A.2.2) mit (A.2.10) erhält man als Ergebnis:

$$\cos \theta_{\text{eff}} = \frac{A_{\text{eff}} (\gamma_s - \gamma_{sl})}{\gamma_l} \quad (\text{A.2.11})$$

Gleichung (A.2.11) entspricht dabei der WENZEL-Gleichung aus Kapitel 2.2.3.

A.3 Herleitung der van der Waals-Kraft

Ausgehend von Abbildung 2.3.1 berechnet sich die Interaktionsenergie zwischen einem Molekül oder Atom A mit dem Abstand a vom Volumen V_B nach HAMAKER durch das paarweise Aufsummieren aller möglichen Interaktionen [70]. Somit gilt aufbauend auf Gleichung (2.3.5):

$$W_{\text{VDW}}^{\text{Mol}} = -C_{\text{VDW},AB} \tau_B \iiint \frac{1}{a'^6} dV_B \quad (\text{A.3.1})$$

mit

$$a' = \sqrt{(a+x)^2 + r^2} \quad (\text{A.3.2})$$

Stellt man das Volumen der Phase B durch Zylinderkoordinaten dar, gilt:

$$dV_B = r \, d\phi \, dr \, dx \quad (\text{A.3.3})$$

Nach dem Einsetzen der Gleichung in (A.3.1) mit (A.3.2) folgt:

$$W_{\text{vdW}}^{\text{Mol}} = -C_{\text{vdW,AB}} \, \tau_B \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{r \, d\phi \, dr \, dx}{((a+x)^2 + r^2)^3} \quad (\text{A.3.4})$$

Durch das Berechnen der Integrale folgt:

$$\begin{aligned} W_{\text{vdW}}^{\text{Mol}} &= -C_{\text{vdW,AB}} \, \tau_B \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2 \pi \, r \, dr \, dx}{((a+x)^2 + r^2)^3} \\ W_{\text{vdW}}^{\text{Mol}} &= -\frac{C_{\text{vdW,AB}} \, \tau_B \, \pi}{2} \int_0^\infty \left(\frac{1}{((a+x)^2 + r^2)^2} \right) \Big|_0^\infty dx \\ W_{\text{vdW}}^{\text{Mol}} &= -\frac{C_{\text{vdW,AB}} \, \tau_B \, \pi}{2} \int_0^\infty \frac{1}{(a+x)^4} dx \\ W_{\text{vdW}}^{\text{Mol}} &= -\frac{C_{\text{vdW,AB}} \, \tau_B \, \pi}{6} \left(\frac{1}{(a+x)^3} \right) \Big|_0^\infty \\ W_{\text{vdW}}^{\text{Mol}} &= -\frac{C_{\text{vdW,AB}} \, \tau_B \, \pi}{6 \, a^3} \end{aligned} \quad (\text{A.3.5})$$

Um die Interaktion zwischen zwei halbumendlichen Platten mit dem Abstand a berechnen zu können, kann Gleichung (A.3.5) mit dem kompletten Volumen der Phase A integriert werden. Daraus folgt:

$$W_{\text{vdW}}^{\parallel} = -\frac{C_{\text{vdW,AB}} \, \tau_B \, \pi}{6} \iiint \frac{\tau_A}{a'^3} dV_A \quad (\text{A.3.6})$$

Auch hier kann das Volumen der Phase A wieder durch Polarkoordinaten dargestellt werden:

$$W_{\text{vdW}}^{\parallel} = -\frac{C_{\text{vdW,AB}} \, \tau_A \, \tau_B \, \pi}{6} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{r \, d\phi \, dr \, dx}{a'^3} \quad (\text{A.3.7})$$

Sinnvollerweise wird Gleichung (A.3.6) durch die Fläche dividiert, da eine unendliche Fläche auch zu einem unendlichen Potential führen würde. Für die sich gegenüberstehenden Flächen in Zylinderkoordinaten gilt:

$$dA = r \, d\phi \, dr \quad (\text{A.3.8})$$

$$A = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} r \, d\phi \, dr \quad (\text{A.3.9})$$

Durch die Division von Gleichung (A.3.7) durch (A.3.9) und dem Einsetzen von $a' = a + x$ folgt:

$$\begin{aligned} \frac{W_{\text{VDW}}^{\parallel}}{A} &= -\frac{C_{\text{VDW,AB}} \tau_A \tau_B \pi}{6} \int_0^\infty \frac{1}{(a+x)^3} dx \\ \frac{W_{\text{VDW}}^{\parallel}}{A} &= -\frac{C_{\text{VDW,AB}} \tau_A \tau_B \pi}{12} \left(\frac{1}{(a+x)^2} \right) \Bigg|_0^\infty \\ \frac{W_{\text{VDW}}^{\parallel}}{A} &= -\frac{C_{\text{VDW,AB}} \tau_A \tau_B \pi}{12 a^2} \end{aligned} \quad (\text{A.3.10})$$

A.4 Statistik

Grundvoraussetzung für viele statistische Berechnungen ist das Bilden eines arithmetischen Mittelwertes \bar{x} nach Gleichung (A.4.1) sowie die Berechnung der empirischen Varianz s^2 (A.4.2) und Standardabweichung s (A.4.3).

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{A.4.1})$$

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2 \quad (\text{A.4.2})$$

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad (\text{A.4.3})$$

Dabei ist n die Anzahl an Wiederholungsmessungen der Messgröße x . Die Gleichungen (A.4.2) und (A.4.3) sind für den Fall gültig, dass der Mittelwert ebenfalls aus den Messwerten gewonnen wurde.

Vergleich zweier Messreihen

Grundvoraussetzung für den folgenden Vergleichstest ist, dass die Messwerte normalverteilt

sind. Ziel des folgenden Hypothesentests ist es festzustellen, ob sich die Mittelwerte zweier Messreihen signifikant unterscheiden oder nicht. Daher gilt die Ausgangshypothese $\bar{x}_1 = \bar{x}_2$. Da sich die Varianzen der beiden zu vergleichenden Messreihen im Normalfall unterschieden, wird der sogenannte WELCH-Test angewendet [161]. Dazu ist die Berechnung der Testgröße T_{WELCH} nach folgender Gleichung erforderlich:

$$T_{\text{WELCH}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (\text{A.4.4})$$

Die Hypothese gilt als abgelehnt, wenn die berechnete Testgröße T größer als der Wert der t -Verteilung $t_{m, \frac{\alpha}{2}}$ ist. In diesem Fall unterscheiden sich die beiden Mittelwerte signifikant voneinander und gehören nicht der gleichen Grundgesamtheit an:

$$T_{\text{WELCH}} > t_{m, \frac{\alpha}{2}} \quad (\text{A.4.5})$$

Dabei sind α die Irrtumswahrscheinlichkeit des Testes (typischer Wert $\alpha = 0,05$) und m die geschätzte Anzahl an Freiheitsgraden nach Gleichung (A.4.6) [161].

$$m = \text{int} \left(\frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \right)^2}{\left(\frac{s_1^2}{n_1} \right)^2 + \left(\frac{s_2^2}{n_2} \right)^2} - 2 \right) \quad (\text{A.4.6})$$

Vergleich zwischen einer Messreihe und einer Verteilungen

Um eine Aussage treffen zu können, welche der genutzten Verteilungen die gemessenen Werte am besten repräsentiert, sind statistischer Untersuchungen notwendig. Eine Möglichkeit besteht darin, einen Hypothesentest wie den KOLMOGOROW-SMIRNOW-Test zu nutzen. Der Vorteil des KS-Tests liegt darin, dass er für beliebige stetige Verteilungen genutzt werden kann [150]. Die Ausgangshypothese besteht darin, dass die Messwerte durch eine gegebene Verteilung $F(x)$ beschrieben werden können. Die Prüfgröße T_{KS} berechnet sich wie folgt:

$$T_{\text{KS}} = \max \left| F(x_i) - \frac{i}{n} \right| \quad (\text{A.4.7})$$

Dabei sind $F(x_i)$ die kumulierte Wahrscheinlichkeit des Messwertes x_i und n die Gesamtanzahl an Messwerte. Der erhaltene Wert für die Prüfgröße wird anschließend mit dem kritischen Wert des KS-Test verglichen. Für eine Stichprobenanzahl $n > 35$ kann der kritische Wert näherungsweise mit folgender Gleichung berechnet werden [150]:

$$T_{\text{KS,krit.}} = \frac{\sqrt{-0,5 \ln\left(\frac{\alpha}{2}\right)}}{\sqrt{n}} \quad (\text{A.4.8})$$

Ist $T_{\text{KS}} > T_{\text{KS,krit.}}$, gilt die Hypothese als abgelehnt und die Verteilung passt nicht zu den Messwerten und umgekehrt.

Eine weitere Möglichkeit, Messwerte mit einer vorgegeben Verteilung zu vergleichen, ist der sogenannte mittlere relative Prognosefehler MRP nach Gleichung (A.4.9) [2]. Dabei sind \hat{x}_i der mit Hilfe der Verteilung berechnete Wert und x_i die tatsächlich gemessene Wert:

$$MRP = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\hat{x}_i - x_i}{x_i} \quad (\text{A.4.9})$$

Statistische Verteilungen

Die in der Arbeit vorgestellten Verteilungen der Haftkräfte und Haftenergien werden mit Hilfe statistischer Verteilungen beschrieben. Als Verteilungen kamen dabei die logarithmische Normalverteilung (A.4.10) und die WEIBULL-Verteilung (A.4.11) zum Einsatz [150, 161]:

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_0^x \frac{1}{x} \exp\left(-\frac{(\ln(x) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) dx \quad (\text{A.4.10})$$

$$F(x) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{x}{A}\right)^B\right) \quad (\text{A.4.11})$$

Die Verteilungen haben den Vorteil, dass durch die Angabe von zwei Parametern die komplette Verteilung bestimmt ist und weiterführende Berechnungen wie die Bestimmung des Mittelwertes damit vereinfacht werden. Die logarithmische Normalverteilung hat den Lageparameter μ und den Breiteparameter σ . Sie trifft meist dann zu, wenn sich die einzelnen Faktoren multiplikativ auf das Ergebnis auswirken. Im Gegensatz dazu wird die WEIBULL-Verteilung mit dem Lageparameter A und dem Breitparameter B normalerweise zur Beschreibung des Bauteilversagens genutzt [150].

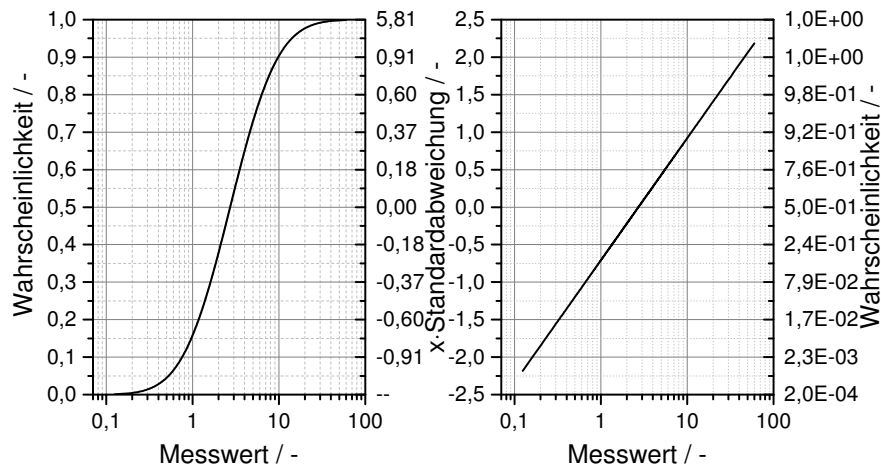


Abbildung A.4.1: Links: logarithmische Normalverteilung mit den Parametern $\mu = 1$ und $\sigma = 1$; rechts: linearisierte Form der Verteilung

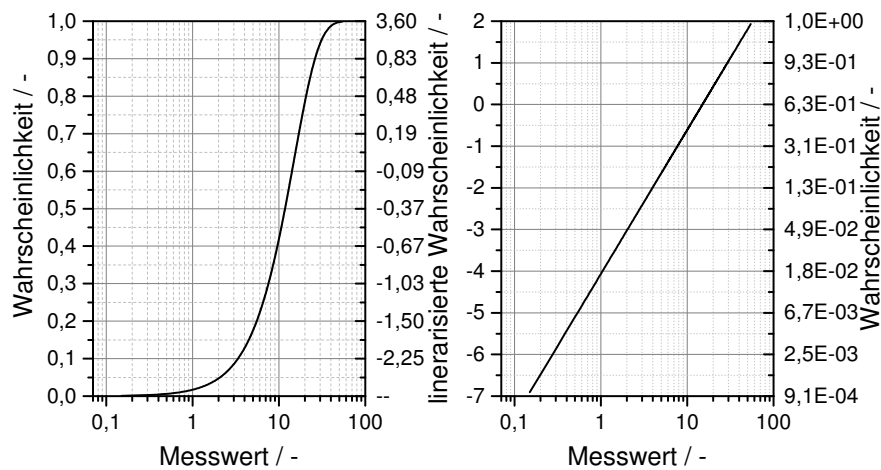


Abbildung A.4.2: Links: WEIBULL-Verteilung mit den Parametern $A = 15$ und $B = 1,5$; rechts: die mit Hilfe von Gleichung (A.4.12) linearisierte Form

Beide Verteilungsfunktion können zur vereinfachten Anpassungen an die Messwerte linearisiert werden. Dies kann mit Hilfe vorgefertigter Wahrscheinlichkeitsnetze geschehen oder durch Umstellen der Verteilungsfunktionen. Für die logarithmische Normalverteilung steht für diesen Zweck keine analytische lösbare Funktion zur Verfügung. Um trotzdem eine Linearisierung zu erreichen, kann der Umweg über die Normalverteilung gegangen werden. Dazu werden die Wahrscheinlichkeiten $F(x)$ durch die inverse Standardnormalverteilung in die Standardabweichungen σ umgerechnet. Diagramm A.4.1 zeigt den Vergleich zwischen der normalen und der linearisierten Darstellung der logarithmischen Normalverteilung. Die Linearisierung erfolgt durch die Auftragung der Messwerte über die Vielfachen der Standardabweichung.

Im Falle der WEIBULL-Verteilung kann durch Umstellen aus Gleichung (A.4.11) eine Geradengleichung erzeugt werden:

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1 - F(x)} \right) \right) = B \ln(x) - B \ln(A) \quad (\text{A.4.12})$$

Sowohl bei der logarithmischen Normalverteilung als auch bei der WEIBULL-Verteilung können aus dem Anstieg m und dem Schnittpunkt mit der Ordinate n die Verteilungsparameter bestimmt werden. Für die logarithmische Normalverteilung gilt:

$$\mu = -\frac{n}{m} \quad (\text{A.4.13})$$

$$\sigma = \frac{1 - n}{m} - \mu \quad (\text{A.4.14})$$

sowie für die WEIBULL-Verteilung

$$A = \exp \left(-\frac{n}{B} \right) \quad (\text{A.4.15})$$

$$B = m \quad (\text{A.4.16})$$

Sind Lage- und Breiteparameter der Verteilungsfunktionen bestimmt, ist die Berechnung von Verteilungskennwerten möglich. Der für die Arbeit genutzt Erwartungswert ergibt sich für die logarithmischen Normalverteilung durch Gleichung (A.4.17)

$$E = \exp \left(\mu + \frac{\sigma^2}{2} \right) \quad (\text{A.4.17})$$

und für die WEIBULL-Verteilung mit Hilfe von Gleichung (A.4.18):

$$E = A \Gamma\left(1 + \frac{1}{B}\right) \tag{A.4.18}$$

Dabei steht Γ für die Gamma-Verteilungsfunktion.

B Materialien

B.1 Stoffdaten der genutzten Flüssigkeiten

Die nachfolgende Tabelle zeigt die verwendeten physikalische Eigenschaften sowie die chemische Struktur der genutzten Flüssigkeiten. Zu den physikalischen Eigenschaften gehören zum einen die Oberflächenenergien, aufgeteilt in ihre Anteile nach VAN OSS, sowie deren Viskosität. Weiterhin werden die berechnete HAMAKER-Konstante nach Formel (2.3.32) sowie Literaturwerte angegeben.

Tabelle B.1.1: Übersicht der genutzten Flüssigkeiten, deren anteiligen Oberflächenenergien nach VAN OSS [10, 129, 132, 134], berechnete (Gleichung (2.3.32) mit $a_0 = 1,56 \cdot 10^{-10}$ m) und in der Literatur zu findende HAMAKER-Konstanten [12, 28, 86, 90] sowie die chemische Struktur [181]

Flüssigkeit	Oberflächenenergie in mJ/m ²					chemische Struktur	HAMAKER-Konstante in 10 ⁻²⁰ J	
	γ_i^d	γ_i^+	γ_i^-	γ_i^p	γ_i		$C_{H,ber}$	$C_{H,Lit}$
Wasser	21,8	25,5	25,5	51,0	72,8	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & O & \\ & \diagup & \diagdown \\ & \cdot & \cdot \end{array}$	4,0	3,7-5,5
Diiodmethan	48,5	0	0	0	48,5	$\begin{array}{c} \cdot\ddot{I} & & \cdot\ddot{I} \\ & \diagdown & / \\ & C & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array}$	8,9	7,5
Ethylenglycol	29,0	1,9	47,0	18,9	47,9	$\begin{array}{c} \cdot\ddot{O} & & \cdot\ddot{O} \\ / & & \backslash \\ H & & H \\ & \diagdown & / \\ & CH_2 - CH_2 & \\ & / & \backslash \\ & O & & O \\ & \cdot\ddot{O} & & \cdot\ddot{O} \end{array}$	5,3	5,6
Formamid	39,0	2,3	39,6	19,0	58,0	$\begin{array}{c} \cdot\ddot{O} & & H \\ & & \\ C & - & N: \\ & & \\ H & & H \end{array}$	7,2	6,1
Dimethylsulfoxid	36,0	0,5	30,0	7,8	43,8	$\begin{array}{c} \cdot\ddot{O} \\ \\ CH_3 - S - CH_3 \\ \cdot\ddot{S} \end{array}$	6,6	

Fortsetzung von Tabelle B.1.1

Flüssigkeit	γ_i^d	γ_i^+	γ_i^-	γ_i^p	γ_i	chemische Struktur	$C_{H,ber}$	$C_{H,Lit}$
Glycerin	34,0	3,9	57,4	29,9	63,9	$ \begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \text{H} \qquad \qquad \text{H} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ :\ddot{\text{O}}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\ddot{\text{O}}: \\ \\ \text{H}-\ddot{\text{O}}: \end{array} $	6,2	6,7
Ethanol	18,8	0,019	68,0	2,3	21,1	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ :\ddot{\text{O}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} $	3,4	4,2

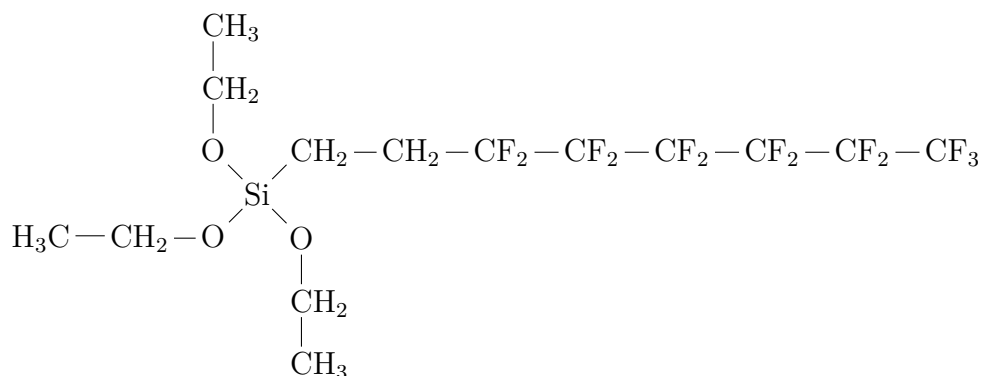
B.2 Stoffdaten der benutzten Feststoffe

Als Feststoffe kamen hauptsächlich Aluminiumoxid und beschichtetes Aluminiumoxid sowie zu Vergleichszwecken Polytetrafluorethylen (PTFE) zum Einsatz. Tabelle B.2.1 fasst die Eigenschaften der genutzten Feststoffe zusammen. Die Oberflächenenergien wurden dabei im Rahmen der Arbeit bestimmt (siehe Kapitel 4.1.2). Als HAMAKER-Konstanten wurden sowohl die berechneten nach Gleichung (2.3.32) als auch die in der Literatur zu findenden angegeben.

Tabelle B.2.1: Übersicht der genutzten Feststoffe, deren in Kapitel 4.1.2 bestimmten Oberflächenenergien nach VAN OSS sowie berechnete (Gleichung (2.3.32) mit $a_0 = 1,56 \cdot 10^{-10}$ m) und in der Literatur zu findende HAMAKER-Konstanten [1, 12, 13, 90, 129, 171]

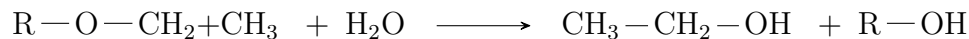
Feststoff	Oberflächenenergie in mJ/m ²					HAMAKER-Konstante in 10 ⁻²⁰ J	
	γ_i^d	γ_i^+	γ_i^-	γ_i^p	γ_i	$C_{H,ber}$	$C_{H,Lit}$
Al ₂ O ₃	34,1	0,6	31,3	8,7	42,8	6	14,5 .. 17,9
Al ₂ O ₃ DS	19,4	0	2,0	0	19,4	3,6	-
PTFE	19,5	0,1	0,2	0,3	19,7	3,6	3,8

Das für die Beschichtung der Feststoffe benutzte funktionalisierte Silan hat die CAS-Nummer 51851-37-7 und die im folgenden dargestellte Struktur.

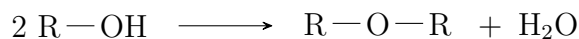


Grundvoraussetzung der chemisch stabilen Beschichtung sind eine fettfreie Oberfläche und das Vorhandensein von Hydroxygruppen (R—OH) an der Oberfläche der zu beschichteten Feststoffe. Dies ist im Allgemeinen bei in Wasser oder Alkohol suspendierten Feststoffen mit Sauerstoffatomen im Molekülgitter der Fall. Vor dem eigentlichen Beschichtungsprozess muss das funktionalisierte Silan konditioniert werden. Dazu wird zu einem Gemisch aus Isopropanol mit ca. fünf Ma.-% Wasser ein Ma.-% des genutzten Silanes hinzugegeben. Zusätzlich wird noch 0,2 Ma.-% Salzsäure (37 %) zugesetzt. Anschließend

muss die Lösung fünf Stunden gerührt werden. In dieser Zeit reagieren die Ethoxygruppen des Silanes mit dem Wasser unter der Bildung von Ethanol sowie Silanol.



Die Hydroxygruppen des Silanes reagieren anschließend unter Freiwerden von Wasser einerseits mit den Hydroxygruppen des Feststoffes und andererseits mit den Hydroxygruppen weiterer Silane zur Quervernetzung.



Somit sind die Silane chemisch an der Feststoffoberfläche sowie untereinander gebunden und bilden eine resistente Schicht. Das Auftragen der Beschichtung kann durch Eintauchen und Besprühen erfolgen. Anschließend muss der beschichtete Feststoff bei 120 °C getrocknet werden.

C Tabellen und Diagramme zur Auswertung

C.1 Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergiebestimmung

Tabelle C.1.1: Mittelwerte und Standardabweichungen zweier unterschiedlicher Auswertemethoden beim selben Tropfen auf Substrat aus Aluminiumoxid und PTFE, sowie Testresultate des WELCH-Tests bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0,05$, ob die Mittelwerte der gleichen Grundgesamtheit angehören

Flüssigkeit	Tangente		Breite/Höhe.		m	Hypothesentest		Ergebnis
	$\bar{\theta}_i$	s_i	$\bar{\theta}_i$	s_i		T	t -Wert	
	in °	in °	in °	in °	in -	in -	in -	
Aluminiumoxid								
Wasser	58,6	2,86	57,8	1,57	29	0,95	2,05	positiv
Ethylengl.	40,1	3,99	37,0	5,69	14	1,55	2,14	positiv
Diiodm.	50,9	5,10	43,6	4,39	22	4,02	2,07	negativ
Quecks.	149,8	2,15	118,1	0,51	11	44,20	2,20	negativ
PTFE								
Wasser	95,0	2,82	94,6	2,34	23	0,40	2,07	positiv
Ethylengl.	81,5	1,43	80,6	0,88	28	2,03	2,05	positiv
Diiodm.	75,5	2,76	67,8	2,69	20	7,28	2,09	negativ
Quecks.	123,7	2,41	111,2	1,63	13	11,88	2,16	negativ

Tabelle C.1.2: Mittelwerte und Standardabweichungen der einzelnen Messreihen sowie die Testresultate des WELCH-Tests bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0,05$, ob die Mittelwerte der gleichen Grundgesamtheit angehören

1. Messreihe	2. Messreihe	Hypothesentest
--------------	--------------	----------------

	$\bar{\theta}_i$	s_i	$\bar{\theta}_i$	s_i	m	T	t -Wert	
Flüssigkeit	in °	in °	in °	in °	in -	in -	in -	Ergebnis
	Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃					
Wasser	47,5	4,81	50,7	6,65	26	1,50	2,06	positiv
Ethylengl.	21,0	1,56	30,9	8,03	22	5,31	2,07	negativ
Diiodm.	34,6	5,83	47,4	14,66	28	3,39	2,05	negativ
Glycerin	63,3	3,43	71,0	6,84	29	4,11	2,05	negativ
	PTFE		besch. Al ₂ O ₃					
Wasser	109,2	10,21	103,9	10,86	39	1,59	2,02	positiv
Ethyleng.	84,5	3,79	86,1	4,79	39	1,19	2,02	positiv
Diiodm.	74,5	4,48	74,5	5,69	39	0,02	2,02	positiv
Glycerin	108,6	4,59	93,9	5,78	39	8,88	2,02	negativ
Formamid	99,6	4,47	81,0	5,49	38	11,77	2,02	negativ
DMS	82,3	2,93	71,8	5,18	39	7,89	2,02	negativ

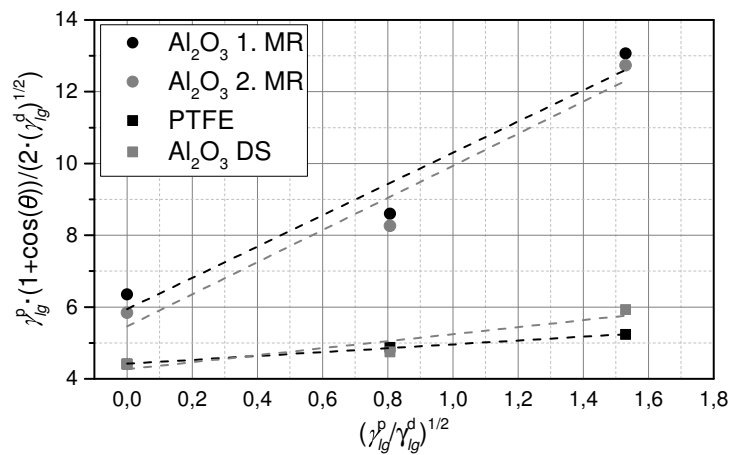


Abbildung C.1.1: Grafische Lösung des OWRK-Modells nach DIN 55660-2 mit den drei genutzten Flüssigkeiten Wasser, Ethylenglycol und Diiodmethan [41]

Tabelle C.1.3: Nach verschiedenen Methoden aus Kapitel 2.2.2.2 berechnete Oberflächenenergien der Feststoffe; zur Erklärung siehe Kapitel 4.1.2

Feststoff	Methode	γ^d	Oberflächenenergie			
			γ in mJ/m ²			
			γ^+	γ^-	γ^p	γ
Al ₂ O ₃ 1. MR	FOWKES	40,3	-	-	-	-
	OWRK (1)	40,3	-	-	19,3	59,6
	OWRK (2)	37,3	-	-	17,3	54,5
	OWRK (3)	35,3	-	-	19,0	54,3
	VAN OSS (1)	40,3	0,4	30,9	7,2	47,5
	VAN OSS (2)	38,2	0	38,5	0	38,2
	VAN OSS (3)	40,5	0	36,8	0,7	41,2
Al ₂ O ₃ 2. MR	FOWKES	34,1	-	-	-	-
	OWRK (1)	34,1	-	-	20,3	54,4
	OWRK (2)	31,5	-	-	18,4	49,9
	OWRK (3)	29,8	-	-	20,1	49,8
	VAN OSS (1)	34,1	0,6	31,3	8,7	42,8
	VAN OSS (2)	31,4	0	40,6	0	31,4
	VAN OSS (3)	38,9	0	37,0	0	38,9
PTFE	FOWKES	19,5	-	-	-	-
	OWRK (1)	19,5	-	-	0,3	19,8
	OWRK (2)	19,5	-	-	0,3	19,8
	OWRK (3)	19,5	-	-	0,3	19,8
	VAN OSS (1)	19,5	0,1	0,2	0,3	19,7
	VAN OSS (2)	16,9	0	0,6	0	16,9
	VAN OSS (3)	16,9	0	0,6	0	16,9
Al ₂ O ₃ DS	FOWKES	19,5	-	-	-	-
	OWRK (1)	19,5	-	-	1,0	20,4
	OWRK (2)	18,7	-	-	0,8	19,5
	OWRK (3)	18,2	-	-	1,0	19,2
	VAN OSS (1)	19,4	0	2,0	0	19,4
	VAN OSS (2)	20,1	0	2,0	0	20,1
	VAN OSS (3)	21,3	0	1,8	0	21,3

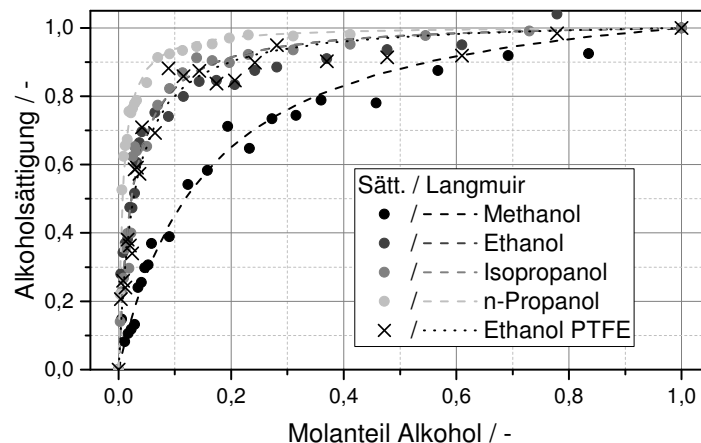


Abbildung C.1.2: Berechnete Alkoholsättigungen an der Grenzfläche verschiedener Alkohol/Wasser-Gemische und beschichtetem Aluminiumoxid sowie des Ethanol/Wasser-Gemisches und PTFE

C.2 Interpartikuläre Wechselwirkungen

Im folgenden Abschnitt des Anhangs sind die Werte der Haftkraft- und Haftenergieverteilungen für die logarithmische Normalverteilung sowie die WEIBULL-Verteilung gelistet. Die Werte sind jeweils für die gesamte Verteilung sowie für die Verteilung mit und ohne kapillare Wechselwirkung.

Tabelle C.2.1: Verteilungsparameter der logarithmischen Normalverteilung zur Berechnung der Haftkraftverteilungen für die gesamte Haftkraft, die Haftkraft ohne kapillare sowie mit kapillaren Interaktionen

Partikel	Substrat	Flüssigkeit	Verteilungsparameter der logarithm. Normalverteilung der Haftkraft					
			gesamte Verteilung		ohne Kapillaren		mit Kapillaren	
			μ in $\ln(N)$	σ in $\ln(N)$	μ in $\ln(N)$	σ in $\ln(N)$	μ in $\ln(N)$	σ in $\ln(N)$
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Wasser	-17,288	1,046	-17,790	1,070	-16,886	0,831
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	2 ma. % EtOH-Wa.	-18,320	1,497	-18,947	1,557	-17,509	0,913
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	5 ma. % EtOH-Wa.	-18,391	1,098	-18,696	1,188	-17,967	0,782
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	10 ma. % EtOH-Wa.	-18,776	1,166	-19,063	1,176	-17,982	0,662
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	20 ma. % EtOH-Wa.	-18,848	1,321	-19,012	1,387	-18,121	0,549
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Diiodmethan	-16,953	1,370	-17,876	0,696	-16,501	1,393
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Diiodmethan	-19,072	0,863	-19,386	0,799	-18,411	0,572
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	DMS	-18,218	0,983	-18,907	1,079	-17,740	0,522
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	DMS	-20,048	1,443	-20,259	1,368	-18,387	0,791
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Ethylenglycol	-17,533	1,105	-18,019	1,018	-17,137	1,011
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ethylenglycol	-18,018	0,703	-18,384	0,587	-17,827	0,683
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Formamid	-17,532	1,531	-18,763	1,628	-16,940	1,057
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Formamid	-18,245	1,397	-18,424	1,479	-17,606	0,771
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Wasser	-18,812	1,061	-19,024	0,683	-17,402	1,800
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃	Wasser	-17,604	1,324	-17,732	1,325	-16,912	1,081
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	-	-18,548	0,609				

Tabelle C.2.2: Verteilungsparameter der WEIBULL-Verteilung zur Berechnung der Haftkraftverteilungen für die gesamte Haftkraft, die Haftkraft ohne kapillare sowie mit kapillaren Interaktionen

Partikel	Substrat	Flüssigkeit	Verteilungsparameter der WEIBULL-Verteilungen der Haftkraft					
			gesamte Verteilung		ohne Kapillaren		mit Kapillaren	
			A in N	B in -	A in N	B in -	A in N	B in -
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Wasser	5,04E-08	1,046	2,94E-08	1,283	7,10E-08	1,142
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	2 ma. % EtOH-Wa.	2,12E-08	0,740	1,10E-08	0,980	4,11E-08	0,809
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	5 ma. % EtOH-Wa.	1,66E-08	0,888	1,20E-08	1,338	2,45E-08	0,855
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	10 ma. % EtOH-Wa.	1,17E-08	0,803	8,93E-09	1,056	2,27E-08	0,786
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	20 ma. % EtOH-Wa.	1,12E-08	1,172	9,81E-09	1,109	1,78E-08	1,845
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Diiodmethan	9,27E-08	0,537	2,39E-08	1,492	1,48E-07	0,540
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Diiodmethan	7,86E-09	1,307	5,55E-09	1,426	1,34E-08	1,821
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	DMS	1,87E-08	1,355	9,92E-09	1,209	2,56E-08	1,862
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	DMS	3,81E-09	0,810	2,93E-09	0,934	1,56E-08	1,131
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Ethylenglycol	4,29E-08	0,865	2,48E-08	0,943	6,17E-08	0,928
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ethylenglycol	2,14E-08	0,973	1,38E-08	1,802	2,59E-08	0,953
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Formamid	4,91E-08	0,822	1,57E-08	0,682	7,31E-08	1,086
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Formamid	2,27E-08	0,874	1,99E-08	0,813	3,38E-08	1,210
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Wasser	1,28E-08	0,540	7,62E-09	1,521	7,68E-08	0,431
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃	Wasser	4,04E-08	0,770	3,54E-08	1,031	7,89E-08	0,667
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	-	1,19E-08	1,693				

Tabelle C.2.3: Verteilungsparameter der logartihmischen Normalverteilung zur Berechnung der Haftenergieverteilungen für die gesamte Haftenergie, die Haftenergie ohne kapillare sowie mit kapillaren Interaktionen

Partikel	Substrat	Flüssigkeit	Verteilungsparameter der logarithm. Normalverteilung der Haftenergie					
			gesamte Verteilung		ohne Kapillaren		mit Kapillaren	
			μ in ln(J)	σ in ln(J)	μ in ln(J)	σ in ln(J)	μ in ln(J)	σ in ln(J)
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Wasser	-32,883	1,960	-34,328	1,563	-31,739	1,410
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	2 ma. % EtOH-Wa.	-33,985	1,755	-34,892	1,354	-32,929	1,568
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	5 ma. % EtOH-Wa.	-34,465	1,469	-35,062	1,143	-33,675	1,481
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	10 ma. % EtOH-Wa.	-35,358	1,520	-35,786	1,458	-34,266	1,058
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	20 ma. % EtOH-Wa.	-35,650	1,386	-35,910	1,353	-34,643	0,999
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Diiodmethan	-32,870	2,189	-34,434	1,132	-32,078	2,170
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Diiodmethan	-35,708	1,644	-36,326	1,579	-34,500	0,956
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	DMS	-33,857	1,716	-35,068	1,769	-33,064	1,112
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	DMS	-36,305	1,678	-36,621	1,557	-34,577	1,197
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Ethylenglycol	-33,038	1,635	-33,756	1,426	-32,458	1,562
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ethylenglycol	-33,072	1,166	-33,887	1,020	-32,643	0,998
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Formamid	-32,943	2,012	-34,515	2,155	-32,275	1,518
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Formamid	-34,283	1,620	-34,485	1,684	-33,616	1,167
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Wasser	-34,534	1,489	-34,797	1,057	-32,790	2,454
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃	Wasser	-34,102	1,846	-34,323	1,773	-32,954	1,792
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	-	-35,531	0,861				

Tabelle C.2.4: Verteilungsparameter der WEIBULL-Verteilung zur Berechnung der Haftenergieverteilungen für die gesamte Haftenergie, die Haftenergie ohne kapillare sowie mit kapillaren Interaktionen

Partikel	Substrat	Flüssigkeit	Verteilungsparameter der WEIBULL-Verteilungen der Haftkraft					
			gesamte Verteilung		ohne Kapillaren		mit Kapillaren	
			A in J	B in -	A in J	B in -	A in J	B in -
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Wasser	1,35E-14	0,576	2,61E-15	0,700	3,23E-14	0,788
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	2 ma. % EtOH-Wa.	4,25E-15	0,518	1,34E-15	0,803	1,12E-14	0,563
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	5 ma. % EtOH-Wa.	2,34E-15	0,506	1,01E-15	0,949	5,36E-15	0,489
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	10 ma. % EtOH-Wa.	9,02E-16	0,485	5,74E-16	0,756	2,46E-15	0,455
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	20 ma. % EtOH-Wa.	6,29E-16	0,822	4,72E-16	0,875	1,50E-15	1,013
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Diiodmethan	1,75E-14	0,333	1,97E-15	0,825	3,84E-14	0,337
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Diiodmethan	6,62E-16	0,757	3,46E-16	0,797	1,65E-15	1,198
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	DMS	4,33E-15	0,742	1,36E-15	0,671	7,50E-15	1,036
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	DMS	3,86E-16	0,639	2,62E-16	0,730	1,76E-15	0,836
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Ethylenglycol	1,05E-14	0,569	4,52E-15	0,634	1,83E-14	0,604
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ethylenglycol	7,73E-15	0,638	3,15E-15	1,048	1,13E-14	0,645
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Formamid	1,27E-14	0,592	2,92E-15	0,517	2,02E-14	0,715
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Formamid	2,83E-15	0,657	2,39E-15	0,632	4,62E-15	0,781
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Wasser	12,38E-15	0,373	1,27E-15	1,088	2,34E-14	0,291
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃	Wasser	3,81E-15	0,497	2,95E-15	0,608	1,23E-14	0,444
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	trocken	5,73E-16	1,142				

Tabelle C.2.5: Ergebnisse des Vergleichs der gemessenen mit den analytischen Verteilungen mit Hilfe des KS-Tests für die Haftkraftverteilungen der gesamten Haftkraft, der Haftkraft ohne kapillaren sowie mit kapillaren Interaktionen

Partikel	Substrat	Flüssigkeit	gesamte Verteilung		ohne Kapillaren		mit Kapillaren	
			log. Norm.	WEIB.	log. Norm.	WEIB.	log. Norm.	WEIB.
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Wasser	negativ	negativ	negativ	positiv	negativ	negativ
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	2 ma. % EtOH-Wa.	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	5 ma. % EtOH-Wa.	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	10 ma. % EtOH-Wa.	negativ	negativ	negativ	negativ	positiv	negativ
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	20 ma. % EtOH-Wa.	negativ	negativ	negativ	negativ	positiv	negativ
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Diiodmethan	negativ	negativ	positiv	negativ	negativ	negativ
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Diiodmethan	positiv	positiv	positiv	positiv	positiv	positiv
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	DMS	negativ	negativ	negativ	positiv	positiv	negativ
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	DMS	negativ	negativ	negativ	positiv	positiv	negativ
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Ethylenglycol	negativ	negativ	positiv	negativ	negativ	negativ
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ethylenglycol	negativ	negativ	positiv	positiv	negativ	negativ
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Formamid	negativ	negativ	positiv	negativ	negativ	negativ
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Formamid	negativ	positiv	negativ	positiv	negativ	negativ
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Wasser	negativ	negativ	positiv	negativ	negativ	negativ
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃	Wasser	negativ	negativ	negativ	positiv	positiv	negativ
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	-	negativ	negativ				
Quote (%)			6,3	12,5	40,0	46,7	40,0	6,7

Tabelle C.2.6: Mittlere relative Abweichungen (in %) der analytischen Verteilungen von den gemessenen Haftkraftverteilungen für die gesamte Haftkraft, die Haftkraft ohne kapillare sowie mit kapillaren Interaktionen

Partikel	Substrat	Flüssigkeit	gesamte Verteilung		ohne Kapillaren		mit Kapillaren	
			log. Norm.	WEIB.	log. Norm.	WEIB.	log. Norm.	WEIB.
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Wasser	40,7	20,6	29,4	7,4	3,6	12,1
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	2 ma. % EtOH-Wa.	72,1	35,0	50,1	23,6	6,7	18,7
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	5m ma. % EtOH-Wa.	69,5	38,4	50,5	24,9	7,1	20,4
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	10 ma. % EtOH-Wa.	29,4	31,4	20,4	5,9	1,9	14,9
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	20 ma. % EtOH-Wa.	61,9	28,1	50,1	23,7	1,0	2,2
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Diiodmethan	28,0	62,6	7,0	5,8	18,7	41,9
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Diiodmethan	8,5	9,2	7,7	5,3	0,9	3,0
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	DMS	37,7	10,1	15,2	5,2	1,1	6,5
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	DMS	27,8	12,3	29,0	4,3	1,6	3,4
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Ethylenglycol	16,7	34,8	5,2	10,9	12,3	21,6
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ethylenglycol	9,2	38,6	1,4	2,5	9,2	29,2
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Formamid	28,3	7,7	3,5	6,4	7,4	9,8
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Formamid	25,1	5,4	16,9	6,2	2,5	5,4
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Wasser	29,2	101,0	5,0	10,7	12,3	20,6
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃	Wasser	42,0	27,6	38,1	7,6	2,8	8,6
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	-	4,0	10,0				
Mittelwert			33,1	29,6	22,0	10,0	5,9	14,6

Tabelle C.2.7: Ergebnisse des Vergleichs der gemessenen mit den analytischen Verteilungen mit Hilfe des KS-Tests für die Haftenergievert. der gesamten Haftenergie, die Haftenergie ohne kapillaren sowie mit kapillaren Interaktionen

Partikel	Substrat	Flüssigkeit	gesamte Verteilung		ohne Kapillaren		mit Kapillaren	
			log. Norm.	WEIB.	log. Norm.	WEIB.	log. Norm.	WEIB.
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Wasser	negativ	negativ	positiv	positiv	negativ	negativ
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	2 ma. % EtOH-Wa.	negativ	negativ	positiv	negativ	positiv	negativ
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	5 ma. % EtOH-Wa.	negativ	negativ	positiv	negativ	negativ	negativ
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	10 ma. % EtOH-Wa.	negativ	negativ	negativ	negativ	positiv	negativ
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	20 ma. % EtOH-Wa.	negativ	negativ	negativ	positiv	positiv	negativ
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Diiodmethan	negativ	negativ	positiv	negativ	negativ	negativ
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Diiodmethan	negativ	positiv	negativ	positiv	positiv	positiv
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	DMS	negativ	negativ	negativ	positiv	negativ	negativ
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	DMS	positiv	negativ	positiv	positiv	positiv	negativ
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Ethylenglycol	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ethylenglycol	negativ	negativ	positiv	positiv	positiv	negativ
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Formamid	negativ	negativ	positiv	negativ	positiv	negativ
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Formamid	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Wasser	negativ	negativ	positiv	negativ	negativ	negativ
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃	Wasser	positiv	negativ	positiv	negativ	positiv	negativ
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	trocken	positiv	negativ				
Quote (%)			18,8	6,3	60,0	40,0	53,3	6,7

Tabelle C.2.8: Mittlere relative Abweichungen (in %) der analytischen Verteilungen von den gemessenen Haftenergieverteilungen für die gesamte Haftenergie, die Haftenergie ohne kapillare sowie mit kapillaren Interaktionen

Partikel	Substrat	Flüssigkeit	gesamte Verteilung		ohne Kapillaren		mit Kapillaren	
			log. Norm.	WEIB.	log. Norm.	WEIB.	log. Norm.	WEIB.
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Wasser	18,4	17,4	6,9	6,0	10,1	8,1
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	2 ma. % EtOH-Wa.	11,8	42,4	7,5	9,3	4,9	16,6
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	5 ma. % EtOH-Wa.	20,8	65,7	9,2	7,5	11,8	30,5
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	10 ma. % EtOH-Wa.	18,6	55,7	12,8	12,4	3,0	29,6
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	20 ma. % EtOH-Wa.	20,6	15,3	19,0	7,7	1,8	4,3
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Diiodmethan	32,7	90,9	3,0	9,0	23,3	65,0
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Diiodmethan	29,6	7,5	18,9	6,5	3,1	3,1
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	DMS	36,1	10,5	9,7	3,6	9,5	9,8
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	DMS	7,9	14,1	8,6	8,4	1,3	3,2
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Ethylenglycol	28,1	55,8	9,6	18,9	18,8	33,2
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ethylenglycol	9,1	45,3	2,3	4,4	5,9	37,3
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Formamid	28,1	9,7	5,5	7,7	4,9	13,3
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Formamid	14,9	24,1	9,4	17,5	3,7	8,3
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Wasser	34,9	153,9	13,1	10,7	15,8	35,3
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃	Wasser	8,8	33,7	6,6	18,6	4,0	9,7
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	trocken	3,8	16,6				
Mittelwert			20,3	41,2	9,5	9,9	8,1	20,5

Tabelle C.2.9: Kontaktwinkel und Grenzflächenenergien der verschiedenen Flüssigkeiten auf dem beschichteten und unbeschichteten Aluminiumoxid, sowie die dazugehörigen Haftkräfte und Haftenergien

Partikel	Substrat	Flüssigkeit	Kontaktwinkel		Grenzfl.-en. (mJ/m ²)			Erwartungswert	
			θ in °	$\cos(\theta)$ in -	γ_{sl}	γ_{sl}^d	$\lg \gamma_{sl}^p$	Kraft	Energie
								F in N	E in J
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Wasser	104,5	-0,3	36,8	0,1	36,7	2,73E-08	3,40E-15
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	2 ma. % EtOH-Wa.	98,8	-0,2	28,2	0,1	28,2	1,11E-08	3,40E-15
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	5 ma. % EtOH-Wa.	94,7	-0,1	24,3	0,1	24,3	1,10E-08	1,04E-15
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	10 ma. % EtOH-Wa.	80,0	0,2	11,4	0,1	11,4	8,74E-09	6,82E-16
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	20 ma. % EtOH-Wa.	67,9	0,4	5,0	0	5,0	9,44E-09	5,12E-16
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Diiodmethan	74,5	0,3	6,6	6,6	0	2,16E-08	2,21E-15
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Diiodmethan	47,4	0,7	9,9	1,3	8,7	5,04E-09	4,29E-16
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	DMS	71,8	0,3	8,3	2,5	5,7	9,31E-09	1,83E-15
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	DMS	24,9	0,9	0	0	0	3,02E-09	4,83E-16
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Ethylenglycol	86,1	0,1	16,0	1,0	15,0	2,55E-08	6,36E-15
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ethylenglycol	30,9	0,9	1,7	0,2	1,5	1,23E-08	3,12E-15
Al ₂ O ₃ DS	Al ₂ O ₃ DS	Formamid	81,0	0,2	18,2	3,4	14,8	2,03E-08	5,54E-15
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Formamid	26,7	0,9	1,2	0,2	1,0	2,23E-08	3,42E-15
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Wasser	50,7	0,6	-3,3	1,4	-4,7	1,09E-08	1,26E-15

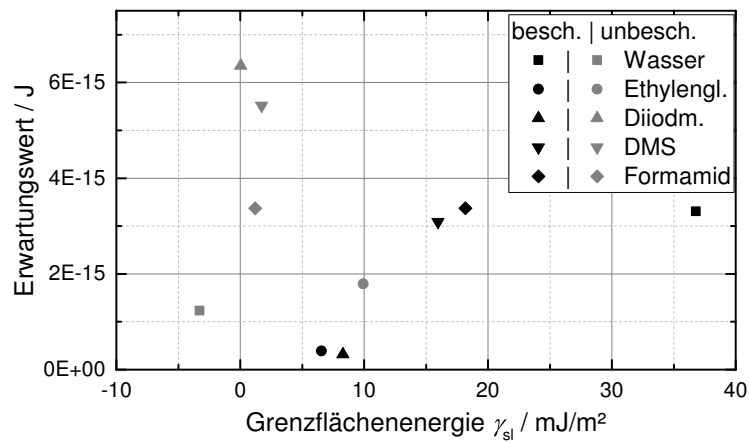


Abbildung C.2.1: Erwartungswert der Haftenergie aus den WEIBULL-Verteilungen verschiedener Flüssigkeiten als Funktion der Grenzflächenenergie

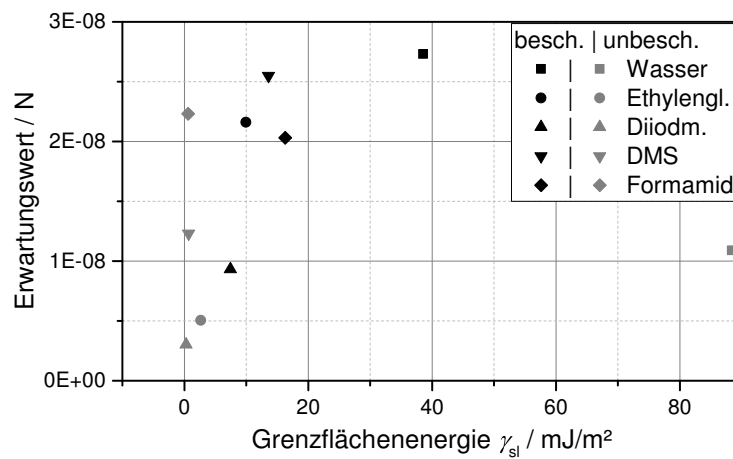


Abbildung C.2.2: Erwartungswert der Haftkräfte aus WEIBULL-Verteilung als Funktion der Grenzflächenenergie nach NEUMANN III

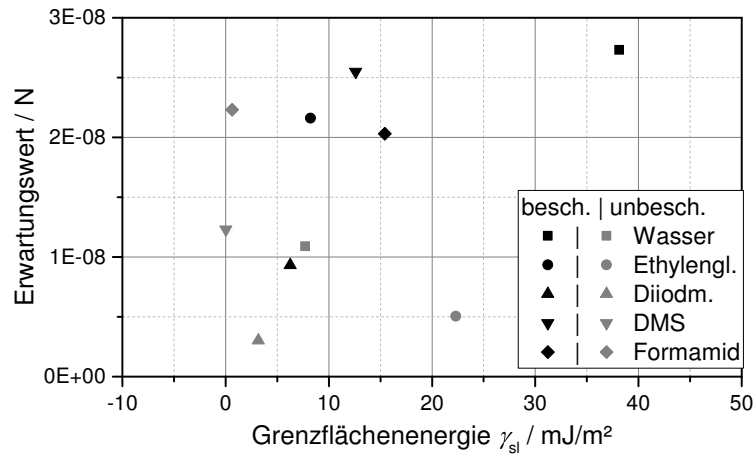


Abbildung C.2.3: Erwartungswert der Haftkräfte aus WEIBULL-Verteilung als Funktion der Grenzflächenenergie nach der OWRK-DIN-Methode

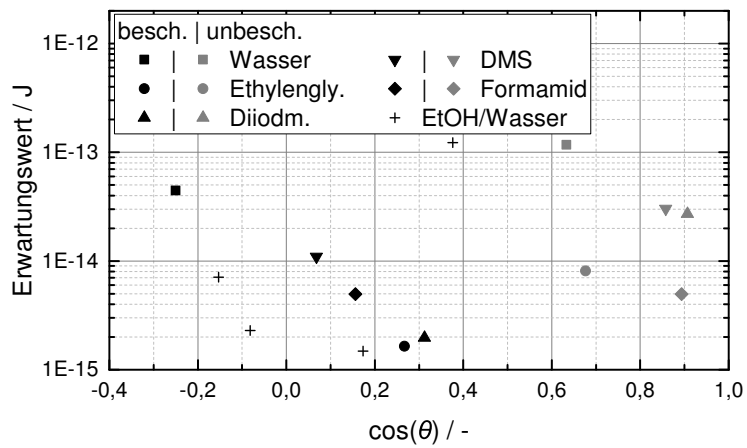


Abbildung C.2.4: Erwartungswert der Haftenergie aus den logarithmischen Normalverteilungen verschiedener Flüssigkeiten als Funktion des Kontaktwinkels

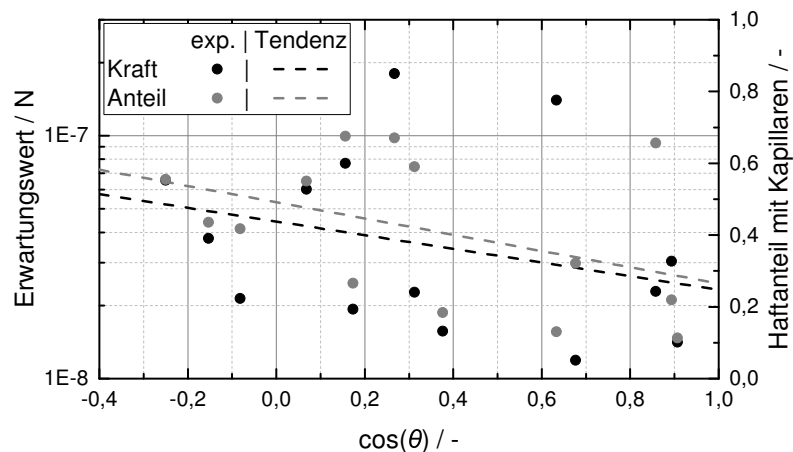


Abbildung C.2.5: Erwartungswert der Kapillarkräfte berechnet aus der logarithmischen Normalverteilung und der Anteil der kapillaren Wechselwirkungen als Funktion des Kosinus des Kontaktwinkels. Die Linien zeigen den tendenziellen Verlauf unter Annahme eines exponentiellen Verhaltens für die Haftkräfte und eines linearen Verhaltens für den Haftanteil

C.3 Topographie- und Phasenkontrastaufnahmen

Tabelle C.3.1: Mittelwerte der ermittelten *rms*-Rauheiten der beschichteten und unbeschichteten Aluminiumoxidsubstrate und deren Standardabweichungen als Funktion der Seitenlänge der gescannten Fläche, sowie das Ergebnis des WELCH-Tests, ob die Messwerte der gleichen Grundgesamtheit angehören

Kantenlänge in μm	unbesch. Al_2O_3		besch. Al_2O_3		H.-test
	<i>rms</i> -Rauh. in μm	St.-abwe. in μm	<i>rms</i> -Rauh. in μm	St.-abwe. in μm	
15	0,53	0,15	0,49	0,11	positiv
7,5	0,50	0,14	0,46	0,10	positiv
3,75	0,39	0,09	0,36	0,08	positiv
1,88	0,27	0,06	0,25	0,04	positiv
0,94	0,18	0,05	0,15	0,02	positiv
0,47	0,12	0,03	0,08	0,01	negativ
0,23	0,08	0,03	0,05	0,01	negativ

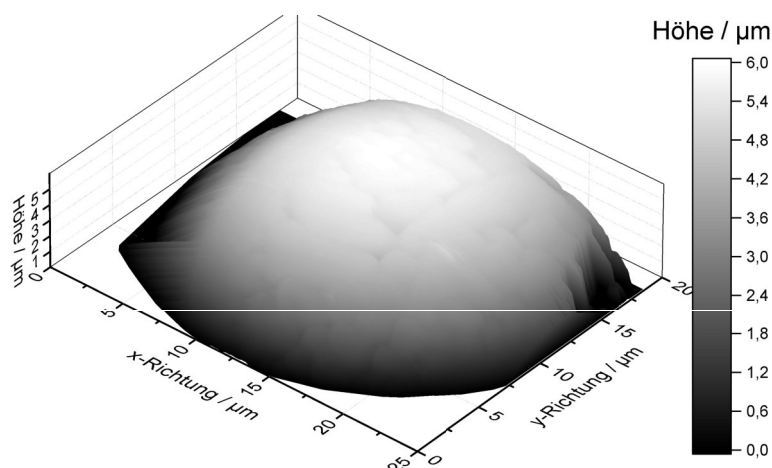


Abbildung C.3.1: 3D-Darstellung eines Colloidal Probe Partikels gescannt mittels contact-mode Rasterkraftmikroskopie

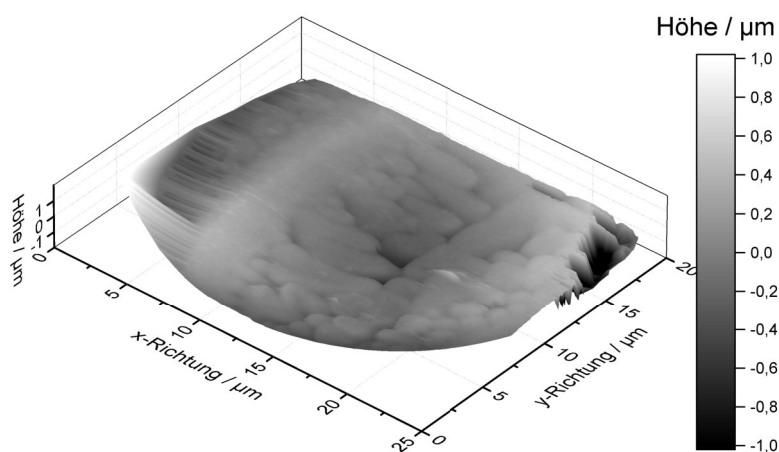


Abbildung C.3.2: Colloidal Probe Partikel aus Abbildung C.3.1 nach der Planarisierung mittels eines Kreisfittings; das Höhenprofil entspricht dem Abstand des lokalen Radius vom mittleren Radius des Kreises

D Zur Modellierung

D.1 Haftkraftverteilungen

D.1.1 Herleitung der Wechselwirkungen für raue Oberflächen

Im folgenden Abschnitt werden die Gleichungen zur Berechnung der Haftkraftverteilungen sowohl auf Basis der VAN DER WAALS- als auch der polaren Wechselwirkungen hergeleitet.

D.1.1.1 Van der Waals-Wechselwirkungen

Basierend auf der geometrischen Spezifikation aus Kapitel 5.1.1 wird im Folgenden die Gleichung für VAN DER WAALS-Wechselwirkungen auf rauen Oberflächen hergeleitet. Für die Interaktion zwischen dem Partikel und der Rauheit gilt dabei, wie bereits definiert:

$$a_1(x) = a_1 + r_R - \sqrt{r_R^2 - x^2} \quad (\text{D.1.1})$$

$$dA = 2 \pi x dx \quad (\text{D.1.2})$$

Weiterhin ist die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei parallelen Platten mit

$$W_{\text{vdW}}^{\parallel} = -\frac{C_H}{12 \pi a^2} dA \quad (\text{D.1.3})$$

gegeben (siehe Kapitel 2.3.1.1). Durch das Einsetzen von Gleichung (D.1.1) für den Abstand a sowie Gleichung (D.1.2) für dA in (D.1.3) und dem anschließenden Integrieren in den Grenzen 0 und u_R (Symmetrielinie bis zum Umfang der Rauheit) erhält man die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Partikel und der Rauheit:

$$W_{\text{vdW,I}} = -\frac{C_H}{6} \int_0^{u_R} \frac{x}{\left(a_1 + r_R - \sqrt{r_R^2 - x^2}\right)^2} dx$$
$$W_{\text{vdW,I}} = -\frac{C_H}{6} \left(-\frac{a_1 + r_R}{a_1 + r_R - \sqrt{r_R^2 - x^2}} - \ln \left(-a_1 - r_R + \sqrt{r_R^2 - x^2} \right) \right) \bigg|_0^{u_R}$$

$$W_{\text{vdW,I}} = -\frac{C_H}{6} \left(\frac{r_R}{a_1} - \frac{\sqrt{r_R^2 - u_R^2}}{a_1 + r_R - \sqrt{r_R^2 - u_R^2}} + \ln \left(\frac{a_1}{a_1 + r_R - \sqrt{r_R^2 - u_R^2}} \right) \right) \quad (\text{D.1.4})$$

Ist die Bedingung erfüllt, dass der Abstand zwischen dem Partikel und der Rauheit wesentlich kleiner ist als der Rauheitsradius, ist der Logarithmusterm wesentlich kleiner als die ersten beiden Summanden und kann vernachlässigt werden. Somit erhält man näherungsweise für die Wechselwirkungsenergie im Fall I:

$$W_{\text{vdW,I}} = -\frac{C_H}{6} \left(\frac{r_R}{a_1} - \frac{\sqrt{r_R^2 - u_R^2}}{a_1 + r_R - \sqrt{r_R^2 - u_R^2}} \right) \quad (\text{D.1.5})$$

Durch das Ableiten der Wechselwirkungsenergie nach dem Abstand a_1 erhält man die Kraft zwischen dem Partikel und der Rauheit:

$$F_{\text{vdW,I}} = -\frac{dW}{da} = -\frac{C_H}{6} \left(\frac{a_1}{r_R^2} - \frac{\sqrt{r_R^2 - u_R^2}}{a_1 + r_R - \sqrt{r_R^2 - u_R^2}} \right) \frac{d}{da_1}$$

$$F_{\text{vdW,I}} = -\frac{C_H}{6} \left(\frac{r_R}{a_1^2} - \frac{\sqrt{r_R^2 - u_R^2}}{\left(a_1 + r_R - \sqrt{r_R^2 - u_R^2} \right)^2} \right) \quad (\text{D.1.6})$$

Um die Wechselwirkungsenergien und -kräfte zwischen dem Partikel und der Platte berechnen zu können wird anstelle Gleichung (D.1.1) nachfolgende Gleichung für $a(x)$ eingesetzt:

$$a_{\text{II}}(x) = a_1 + h_R + r_P - \sqrt{r_P^2 - x^2} \quad (\text{D.1.7})$$

Anschließend wird die Wechselwirkungsenergie in den Grenzen u_R bis r_P integriert:

$$W_{\text{vdW,II}} = -\frac{C_H}{6} \int_{u_R}^{r_P} \frac{x}{\left(a_1 + h_R + r_P - \sqrt{r_P^2 - x^2} \right)^2} dx$$

$$W_{\text{vdW,II}} = -\frac{C_H}{6} \left(-\frac{a_1 + h_R + r_P}{a_1 + h_R + r_P - \sqrt{r_P^2 - x^2}} - \ln \left(-a_1 - h_R - r_P + \sqrt{r_P^2 - x^2} \right) \right) \Bigg|_{u_R}^{r_P}$$

$$W_{\text{vdW,II}} = -\frac{C_H}{6} \left(\frac{\sqrt{r_P^2 - u_R^2}}{a_1 + r_P + h_R - \sqrt{r_P^2 - u_R^2}} + \ln \left(1 - \frac{\sqrt{r_P^2 - u_R^2}}{a_1 + h_R + r_P} \right) \right) \quad (\text{D.1.8})$$

Auch bei Gleichung (D.1.8) ist der Logarithmus vernachlässigbar, solange $u_R \ll r_P$ erfüllt ist. Somit folgt für die Wechselwirkungsenergie

$$W_{\text{vdW,II}} = -\frac{C_H}{6} \left(\frac{\sqrt{r_P^2 - u_R^2}}{a_1 + r_P + h_R - \sqrt{r_P^2 - u_R^2}} \right) \quad (\text{D.1.9})$$

und analog für die Kraft:

$$F_{\text{vdW,II}} = -\frac{C_H}{6} \left(\frac{\sqrt{r_P^2 - u_R^2}}{\left(a_1 + h_R + r_P - \sqrt{r_P^2 - u_R^2} \right)^2} \right) \quad (\text{D.1.10})$$

D.1.1.2 Polare Wechselwirkungen

Die Herleitung polarer Wechselwirkungen erfolgt nach dem gleichen Schema, wie die Berechnung der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen. Der einzige Unterschied liegt darin, anstelle der Gleichung (D.1.3) folgende Gleichung zu Grundlage zu nehmen (siehe Kapitel 2.3.2.2).

$$W_{\text{vO}}^{\parallel} = -w_{\text{vO},0}^{\parallel} \exp \left(-\frac{a - a_0}{\lambda} \right) dA \quad (\text{D.1.11})$$

Durch das Einsetzen von Gleichung (D.1.1) und (D.1.2) in (D.1.11) und anschließender Integration erhält man die polare Wechselwirkungsenergie für das Partikel und die Rauheit:

$$W_{\text{vO,I}} = -w_{\text{vO},0}^{\parallel} \exp \left(-\frac{a_1 + r_R - \sqrt{r_R^2 - x^2} - a_0}{\lambda} \right) 2 \pi x dx$$

$$W_{\text{VO,I}} = -2 \pi \lambda w_{\text{VO},0}^{\parallel} \left(\left(\lambda - \sqrt{r_{\text{R}}^2 - x^2} \right) \exp \left(-\frac{a_1 + r_{\text{R}} - \sqrt{r_{\text{R}}^2 - x^2} - a_0}{\lambda} \right) \right) \Big|_0^{u_{\text{R}}}$$

Somit ergibt sich für die Wechselwirkungsenergie

$$W_{\text{VO,I}} = -2 \pi \lambda w_{\text{VO},0}^{\parallel} \left(\left(\lambda - \sqrt{r_{\text{R}}^2 - u_{\text{R}}^2} \right) \exp \left(-\frac{a_1 + r_{\text{R}} - \sqrt{r_{\text{R}}^2 - u_{\text{R}}^2} - a_0}{\lambda} \right) - (\lambda - r_{\text{R}}) \exp \left(-\frac{a_1 - a_0}{\lambda} \right) \right) \quad (\text{D.1.12})$$

und nach dem Ableiten nach a_1 für die Haftkraft:

$$F_{\text{VO,I}} = -2 \pi w_{\text{VO},0}^{\parallel} \left(\left(\lambda - \sqrt{r_{\text{R}}^2 - u_{\text{R}}^2} \right) \exp \left(-\frac{a_1 + r_{\text{R}} - \sqrt{r_{\text{R}}^2 - u_{\text{R}}^2} - a_0}{\lambda} \right) - (\lambda - r_{\text{R}}) \exp \left(-\frac{a_1 - a_0}{\lambda} \right) \right) \quad (\text{D.1.13})$$

Für die Interaktion zwischen dem Partikel und der restlichen Platte ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$W_{\text{VO,II}} = -w_{\text{VO},0}^{\parallel} \exp \left(-\frac{a_1 + h_{\text{R}} + r_{\text{P}} - \sqrt{r_{\text{P}}^2 - x^2} - a_0}{\lambda} \right) 2 \pi x dx$$

$$W_{\text{VO,II}} = -2 \pi \lambda w_{\text{VO},0}^{\parallel} \left(\left(\lambda - \sqrt{r_{\text{P}}^2 - x^2} \right) \exp \left(-\frac{a_1 + h_{\text{R}} + r_{\text{P}} - \sqrt{r_{\text{P}}^2 - x^2} - a_0}{\lambda} \right) \right) \Big|_{u_{\text{R}}}^{r_{\text{P}}}$$

Sobald die Radien der Rauheit und des Partikels wesentlich größer sind als der Abschwächungsparameter λ , kann die obere Integrationsgrenze vernachlässigt werden. Somit gilt für die Wechselwirkungsenergie

$$W_{\text{VO,II}} = -2 \pi \lambda w_{\text{VO},0}^{\parallel} \left(\left(\sqrt{r_{\text{P}}^2 - u_{\text{R}}^2} - \lambda \right) \exp \left(-\frac{a_1 + h_{\text{R}} + r_{\text{P}} - \sqrt{r_{\text{P}}^2 - u_{\text{R}}^2} - a_0}{\lambda} \right) \right) \quad (\text{D.1.14})$$

und für die Haftkraft:

$$F_{\text{vO,II}} = -2 \pi w_{\text{vO,0}}^{\parallel} \left(\left(\sqrt{r_{\text{P}}^2 - u_{\text{R}}^2} - \lambda \right) \exp \left(-\frac{a_1 + h_{\text{R}} + r_{\text{P}} - \sqrt{r_{\text{P}}^2 - u_{\text{R}}^2} - a_0}{\lambda} \right) \right) \quad (\text{D.1.15})$$

Damit sind die benötigten Gleichungen zur Berechnung der Haftkräfte durch VAN DER WAALS- und polare Wechselwirkungen hergeleitet. Eine Übersicht der endgültigen Gleichungen ist im Kapitel 5.1.1 zu finden.

D.1.2 Parameterstudie zu den Haftkraft- und Wechselwirkungsenergiemodellen

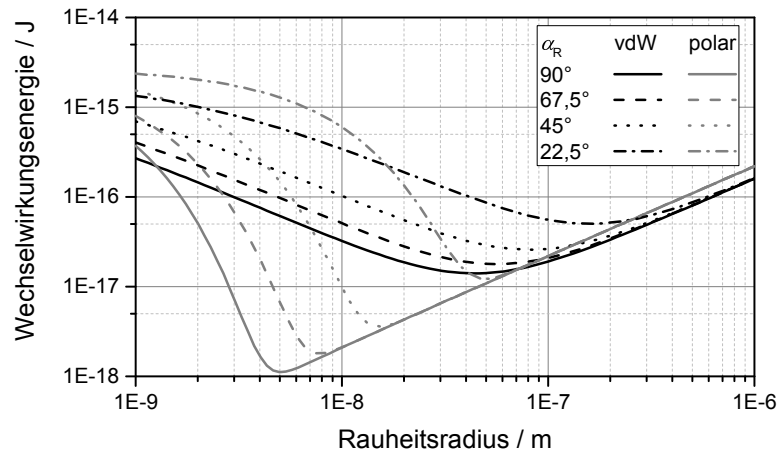


Abbildung D.1.1: Einfluss des Eintauchwinkels α_{R} auf die Wechselwirkungsenergie der VAN DER WAALS- und polaren Wechselwirkungen, Parameter siehe Kapitel 5.1.2

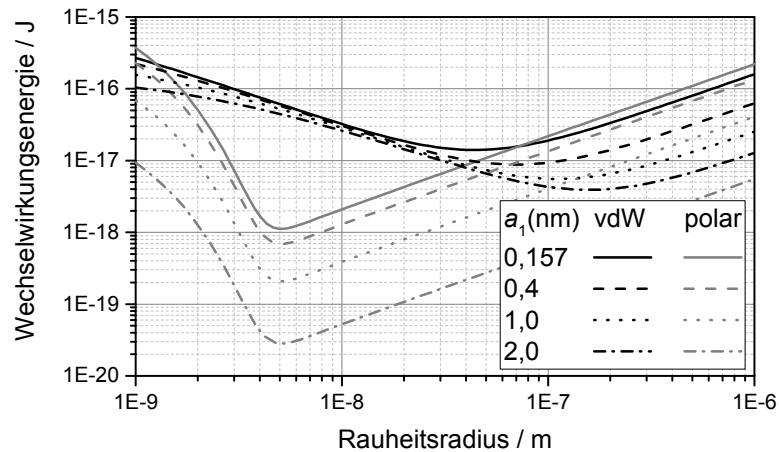


Abbildung D.1.2: Einfluss des effektiven Abstandes a_1 auf die Wechselwirkungsenergie der VAN DER WAALS- und polaren Wechselwirkungen, Parameter siehe Kapitel 5.1.2

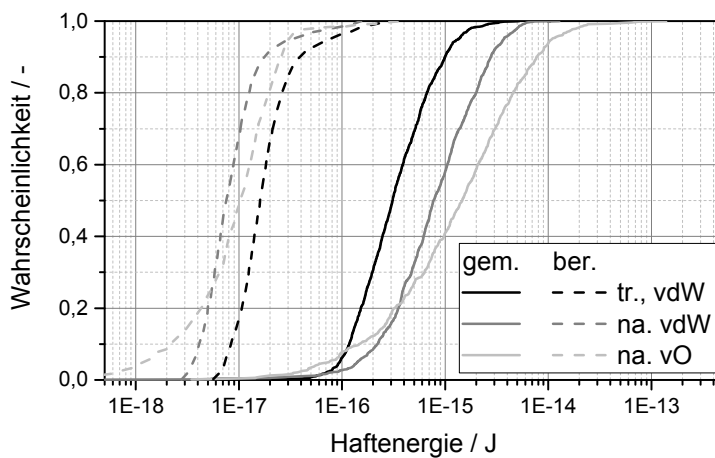


Abbildung D.1.3: Beispielhafter Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Haftenergieverteilungen für trockenes Aluminiumoxid (schwarz), Aluminiumoxid in Wasser (grau) und beschichtetes Aluminiumoxid in Wasser (hellgrau)

D.2 Veränderliche Kontaktwinkel

Veränderliche Kontaktwinkel bei einem gleichbleibenden Stoffsystem widersprechen auf dem ersten Blick der YOUNG-Gleichung, welche im Anhang A.2 auf Basis der Ober- und Grenzflächenenergien hergeleitet wurde. Grundlage der Herleitung ist dabei, dass das Volumen des Tropfens konstant ist und die Geometrie des Tropfens der eines Kugelsegments entspricht. Prinzipiell lassen sich daher die Fragen ableiten, was bei veränderlichen Tropfenvolumen und bei abweichenden Geometrien passiert. Dabei ist mit abweichenden Geometrien nicht der Einfluss von Schwerkraft oder Rauheit gemeint, sondern Geometrien die vom System Tropfen auf Platte abweichen.

Ein mögliches Beispiel dazu ist in Abbildung D.2.1 dargestellt. Dabei handelt es sich um eine Kapillare mit dem Radius r_K , die unten verschlossen ist und in welcher sich eine festgelegte Menge n an Gasmolekülen befindet. Darüber befindet sich eine Flüssigkeit, im Beispiel eine gut benetzende. Da es sich bei dem eingeschlossenen Fluid um ein Gas handelt, wird zur Beschreibung des Verhaltens die ideale Gasgleichung genutzt:

$$(p + \Delta p) V_K = n R_{\text{Gas}} T \quad (\text{D.2.1})$$

Der Absolutdruck p sowie die Temperatur T und die universelle Gaskonstante R sind dabei gegeben. Die Druckdifferenz Δp berechnet sich, wie bereits erklärt, nach der LAPLACE-Gleichung. In dem gezeigten Beispiel und unter Vernachlässigung der Schwerkraft kann diese dabei auf folgende Form vereinfacht werden:

$$\Delta p = \frac{2 \gamma_{\text{lg}}}{R} \quad (\text{D.2.2})$$

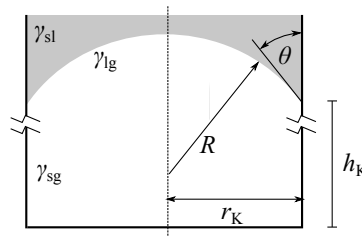


Abbildung D.2.1: Schema eines Gedankenexperiments, mit dessen Hilfe veränderliche Kontaktwinkel bei Systemen mit eingeschlossener Gasphase erklärt werden können

Dabei ist R der Krümmungsradius wie in Abbildung D.2.1 dargestellt und berechnet sich bei gegebenen Kontaktwinkel θ zu:

$$R = \frac{r_K}{\cos \theta} \quad (\text{D.2.3})$$

Das Volumen des Gases in der Kapillare V_K berechnet sich aus dem zylindrischen Teil vom Boden bis zum Punkt, wo die Flüssigkeit ansetzt und dem darauffolgenden Kugelsegment. Somit gilt für das Volumen

$$V_K = V_{\text{Zylinder}} + V_{\text{Kugelsegment}} \quad (\text{D.2.4})$$

$$V_K = \pi r_K^2 h_K + \frac{h_{KS}^2 \pi}{3} (3 R - h_{KS}) \quad (\text{D.2.5})$$

wobei die Höhe des Kugelsegmentes h_{KS} nach folgender Gleichung berechnet wird:

$$h_{KS} = R (1 - \cos(90^\circ - \theta)) \quad (\text{D.2.6})$$

Da sowohl die Temperatur T , die universelle Gaskonstante R_{Gas} , der Absolutdruck p als auch die Stoffmenge n als gegeben gesehen werden, ist es möglich, die Höhe der Gassäule in der Kapillare h_K als Funktion des Kontaktwinkels zu schreiben:

$$h_K = \frac{\frac{n R_{\text{Gas}} T}{\Delta p p} - \frac{\pi h_{KS}^2}{3} (3 R - h_{KS})}{\pi r_K^2} \quad (\text{D.2.7})$$

Somit lässt sich die Höhe der Gassäule allein durch den Winkel θ beschreiben. Die weiterhin benötigte freie Oberflächenenergie der flüssig/gas-Oberfläche berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$W_{\text{lg}} = 2 \pi R h_{KS} \gamma_{\text{lg}} \quad (\text{D.2.8})$$

Hinzu kommt die Oberflächenenergie der Kapillare im Kontakt mit dem Gas sowie die Grenzflächenenergie zwischen der Flüssigkeit und der Kapillare. Zusammengefasst lässt sich dies durch Gleichung (D.2.9) beschreiben:

$$W_{\text{Kap}} = 2 \pi r_K h_K (\gamma_{\text{sg}} - \gamma_{\text{sl}}) \quad (\text{D.2.9})$$

Tabelle D.2.1: Festgelegte Standardparameter zur Berechnung gasgefüllter Kapillaren

Parameter	Wert
Oberflächenenergie fest/gas	$\gamma_{\text{sg}} = 38,0 \text{ mJ/m}^2$
Grenzflächenenergie fest/flüssig	$\gamma_{\text{sl}} = 20,0 \text{ mJ/m}^2$
Oberflächenenergie flüssig/gas	$\gamma_{\text{lg}} = 72,8 \text{ mJ/m}^2$
Temperatur	$T = 293 \text{ K}$
universelle Gaskonstante	$R_{\text{Gas}} = 8,314 \text{ J/(mol K)}$

Die Summe der beiden Energien ergibt dabei die freie Energie des Systems. Sind neben den Standardparametern in Tabelle D.2.1 noch der Kapillarradius r_K und die Stoffmenge gegeben, lässt sich die Energie des Systems allein als Funktion des Kontaktwinkels schreiben.

Der obere Teil von Abbildung D.2.2 zeigt den berechneten Verlauf der Ober- und Grenzflächenenergien als Funktion des Kontaktwinkels. Die Stoffmenge beträgt dabei $n = 10^{-8} \text{ mol}$ und der Radius der Kapillare ist $r_K = 10^{-4} \text{ }\mu\text{m}$. Wie zu erkennen, ist dabei die Oberflächenenergie der Kapillare (dunkelgraue Kurve) wesentlich größer als die Oberflächenenergie der flüssig/gas Grenzfläche (hellgraue Linie). Um die Gleichgewichtslage bestimmen zu können, muss das Minimum der schwarzen Kurve, welche die komplette Energie beschreibt, gesucht werden. Dazu wird, wie bei der Herleitung der YOUNG-Gleichung, die Energie nach dem Kontaktwinkel abgeleitet und anschließend der Schnittpunkt mit der Abszisse bestimmt.

Die Ableitung der Energien ist im unteren Teil der Abbildung D.2.2 dargestellt. Dabei wird deutlich, dass die Energie der Oberfläche zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase, obwohl sie vom Absolutwert wesentlich kleiner ist, einen großen Einfluss auf die Lage des Minimums hat. Dies liegt einfach daran, dass diese Grenzflächenenergie wesentlich sensibler auf Kontaktwinkeländerung reagiert als die Oberflächenenergie der Kapillare, welche sich nur leicht ändert. Weiterhin beginnt sie im negativen Bereich, durchläuft bei 90° den Nullpunkt und steigt anschließend weiter an. Im Unterschied dazu ist die Ableitung der Oberflächenenergie der Kapillare immer positiv. Würde man nur die Oberflächenenergie der Kapillare berücksichtigen, würde sich daher immer ein Kontaktwinkel von 0° Grad einstellen.

Die mögliche Variation des Kontaktwinkels ergibt sich dabei aus der Kombination der beiden Energien. Im Falle des gezeigten Beispiels ergibt sich ein Kontaktwinkel von $\theta = 45,0^\circ$, im Gegensatz zu den $75,7^\circ$, die sich nach YOUNG ergeben. Würde man hingegen den Radius der Kapillare halbieren, wie im oberen Teil von Abbildung D.2.3 dargestellt, verkleinert sich die Fläche der flüssig/gas Oberfläche und sie hat einen geringeren Einfluss auf den Gleichgewichtspunkt. Somit verkleinert sich der Kontaktwinkel in diesem Fall auf

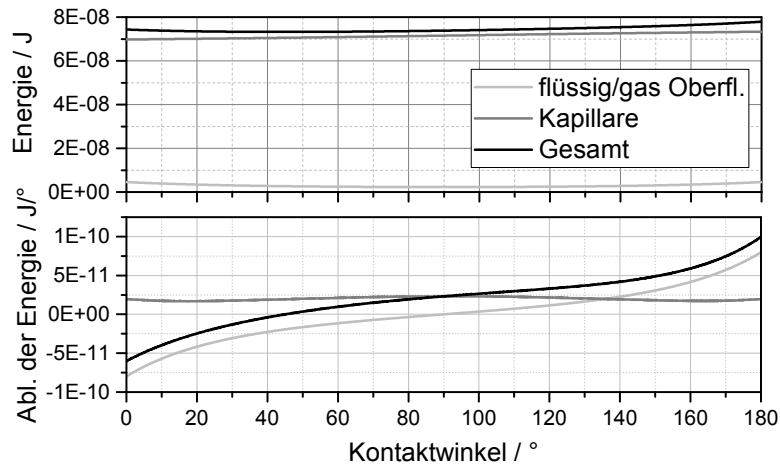


Abbildung D.2.2: Verlauf der freien Ober- und Grenzflächenenergie als Funktion des Kontaktwinkels für die flüssig/gas Oberfläche und die Kapillare sowie die Ableitung der Energie

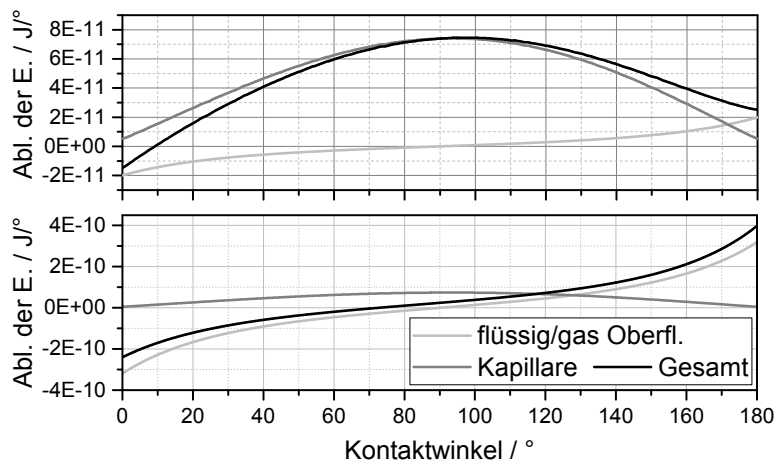


Abbildung D.2.3: Verlauf der Ableitungen der Energien als Funktion des Kontaktwinkels für einen halbierten (oben) und verdoppelten (unten) Kapillarradius im Vergleich zu Abbildung D.2.2

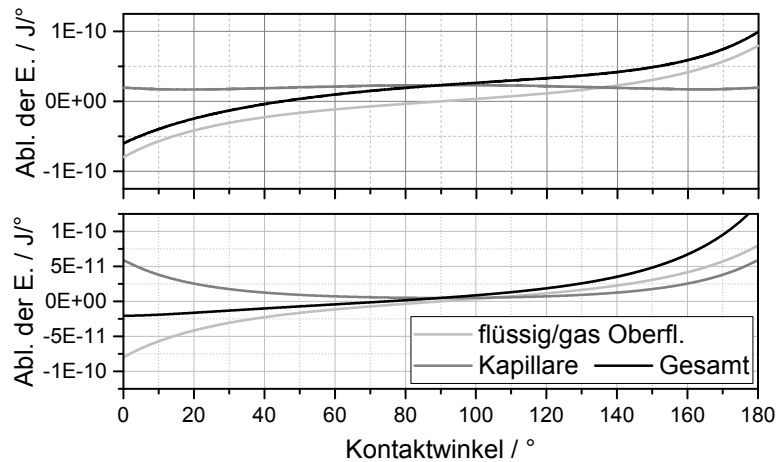


Abbildung D.2.4: Verlauf der Ableitungen der Energien als Funktion des Kontaktwinkels für eine mit Gas gefüllte Kapillare (oben) und einer Kapillare mit Flüssigkeit (unten) unter gleichen Bedingungen

9,2°. Ein Verdoppeln des Kapillarradius hingegen vergrößert den Einfluss der flüssig/gas Oberfläche und der Kontaktwinkel nähert sich mit 72,6° dem YOUNGschen Kontaktwinkel an.

Ändert man das Modell so, dass der mit Gas gefüllte Bereich mit Wasser gefüllt wird und umgekehrt, kann das gleiche Modell für die Berechnung des Kontaktwinkels bei einer mit Flüssigkeit gefüllten Kapillare genutzt werden. Wegen der Inkompressibilität des Wassers muss dann allerdings das Volumen konstant bleiben. Ein Vergleich es Verhaltens einer mit Gas gefüllten Kapillare mit einer flüssigkeitsgefüllten Kapillare ist in Abbildung D.2.4 zu sehen. Der obere Teil stellt den schon gezeigten Verlauf der Ableitung der Energien für eine Kapillare mit Gasfüllung dar. Unterhalb ist der Verlauf im Falle einer Flüssigkeitsfüllung zu sehen. Wie zu erwarten, sind die hellgrau dargestellten Verläufe der flüssig/gas Oberfläche identisch. Deutliche Unterschiede liegen hingegen im Verlauf der Energie durch den Kontakt der Flüssigkeit mit der Kapillare vor (dunkelgrau). Wie zu erkennen, ändert sich die Energie im Falle einer Flüssigkeit deutlich mehr als bei einer Gasfüllung. Der Unterschied ergibt sich aus der Kompression des Gases als Funktion des Druckes. Somit folgt auf eine Änderung des Kontaktwinkels auch eine Änderung des Druckes und somit auch des Volumens. Dabei wirkt dieser Effekt so, dass sich dadurch die Umbenetzung der Kapillare verringert und somit der Energieaufwand sinkt.

Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass der Kontaktwinkel bei einer Füllung der Kapillare mit einer Flüssigkeit immer den YOUNGschen Kontaktwinkel ergibt, unabhängig

vom Radius der Kapillare und dem Volumen der Flüssigkeit. Darin liegt der elementare Unterschied zu einem Gassystem. Somit sind die variablen Kontaktwinkel, wie sie bei der Modellierung der Kapillarkräfte auf Grund von Nanobubbles berechnet werden, nachvollziehbar.